ÜBER

DEN EINFLUSS DER CONSTITUTION AUF DAS DREHUNGSVERMÖGEN OPTISCH-ACTIVER SUBSTANZEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL HÄUSSLER

AUS STUTTGART.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1910.

ÜBER

DEN EINFLUSS DER CONSTITUTION AUF DAS DREHUNGSVERMÖGEN OPTISCH-ACTIVER SUBSTANZEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL HÄUSSLER

AUS STUTTGART.

ACAD. LIBR. BAS. BASEL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1910.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 13. Juli 1910.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rupe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die gütige Unterstützung und die erteilten Ratschläge. Ebenso möchte ich auch Herrn Prof. Dr. R. Nietzki danken für das mir stets entgegengebrachte freundliche Wohlwollen.

Basel, Herbst 1910.

Einleitung.

Der erste Forscher, der eingehendere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischer Aktivität organischer Verbindungen ausführte, war wohl (neben Binz [1]) Phil. Guye [2]). Dieser hat auch bald den wichtigen Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen erkannt und studiert.

Allmählich mehrte sich die Zahl derjenigen Chemiker, die sich mit diesem Gebiete befassten. Es sind dies hauptsächlich Frankland [3]), Haller [4]) und Forster [5]). Von Freundler [6]) wurde zuerst die auffallende Wirkung des Phenylrestes festgelegt und 1898 zeigte der russische Forscher Tschugaeff [7]), dass die Wirkung proportional der Entfernung vom asymetrischen Kohlenstoffatom abnimmt.

Auch im hiesigen Laboratorium wandte man bald den interessanten Beziehungen zwischen Konstitution und Drehungsvermögen eine erhöhte Aufmerksamkeit zu. Es gelang Herr Prof. Rupe durch umfangreiche Arbeiten über diese wichtigen Fragen die bisher gesammelten Erfahrungen zum Teil zu bestätigen und zum Teil neue Gesetze zu finden.

Als Niederschlag dieser Untersuchungen sind hauptsächlich die Veröffentlichungen anzusehen, von denen die erste im Jahre 1903 [8]), die beiden andern als Fortsetzung in kurzer Aufeinanderfolge im Herbst 1909 [9]) und Frühjahr 1910 [10]) erschienen; ihnen liegen zu Grunde eine Reihe von Dissertationen, die im Laufe

---

[1]) Binz. Zeitschrift für physikal. Chemie **12.** 723.
[2]) Ph. Guye und dessen Schüler. Bull. Soc. Chim. [3] **15.** 177. Compt. rend **110.** 906. **116.** 1377. **119.** 906. **120.** 452. Ann. de Chim. et de Phys. **7.** 142. (1895) **6.** 115. Arch. d. sciences phys. et nat. Genève **7.** 23. Proc. Chem. Soc. **17.** 48. etc.
[3]) Frankland. Journ. chem. Soc. **69.** 1309. 1583.
[4]) Haller. Compt. rend. **128.** 1370.
[5]) Forster. Jour. chem. Soc. **75.** 1449.
[6]) Freundler. Bull. soc. Chim. **11.** 316.
[7]) Tschugaeff. Ber. **31.** 1777.
[8—10]) H. Rupe. Ann. d. Chemie. **327.** 157. **369.** 311. **373.** 121.

der letzten 9 Jahre unter der Leitung von Herrn Prof. Rupe entstanden sind. [1])

In der Mehrzahl der Fälle wurden die zu untersuchenden Säuren mit Menthol verestert, zu einer kleinen Anzahl mit optisch-aktivem Amylalkohol, und es gelangten so im Laufe der Zeit gegen 70 verschiedene Säuren zur Veresterung.

Als Hauptergebnis der bis jetzt ausgeführten Forschungen mögen folgende Sätze gelten: [2])

1. Ungesättigte Gruppen wirken im Allgemeinen auf das Drehungsvermögen verstärkend ein.

2. Durch die Häufung von negativen Radikalen wird das Drehungsvermögen stark herabgesetzt.

3. Desgleichen sinkt die Aktivität durch die Hydrierung [3])

4. Oft gelingt es nicht, die Drehungserhöhungen, resp. -Erniedrigungen nur durch polare Wirkung zu erklären. Unter polarer Wirkung versteht man bekanntlich den Einfluss des positiven Radicales CH_3— und des negativen Radicales C_6H_5—. Man muss dann annehmen, dass man es mit einer Wirkung der Masse, d. h. des Gewichtes der Radicale, zu tun hat. Dabei kann man als einen Hebelarm das Molekül des Menthols, als andern den Rest der angelagerten Säure ansehen und den Drehpunkt des Systems in das α-Kohlenstoffatom gelegt denken (dass dem asymetrischen Kohlenstoffatom diese Funktion zukommt ist weniger wahrscheinlich).

Mit diesen Theorien der dynamischen Wirkung lassen sich die meisten der bisher bekannten Erscheinungen auf diesem Ge-

---

[1]) A. Zeltner. Beiträge zur Kenntnis der Beziehung zwischen Konstitution und Drehungsvermögen. Inaug.-Diss. Basel 1902.
M. Silberberg. Ueber den Einfluss der Hydrierung auf das Drehungsvermögen. Inaug.-Diss. Basel 1902.
W. Lotz. Ueber Doppelbindung und Drehungsvermögen. Inaug.-Diss. Basel 1903.
F. Münter. Ueber den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen einiger opt. activ. Hydrozykl.- u. Benzolderivate. Inaug.-Diss. Basel 1904.
G. Frisell. Ueber den Cinnamalkampfer und seine Reduktionsprodukte. Inaug.-Diss. Basel 1904.
E. Busolt. Ueber den Einfluss der neg. Reste auf das Drehungsvermögen opt. activ. Substanzen. Inaug.-Diss. Basel 1909.

[2]) Aus den bereits genannten Arbeiten.

[3]) Eykman. Ber. **24.** 1278.

biete befriedigend erklären. Ist z. B. eine Phenylgruppe nahe beim α-C-atom, so wirkt sie polar, ist sie weiter weg, so tritt eine Hebelwirkung auf, die sich umso deutlicher bemerkbar macht, je länger der Hebelarm ist. In vielen Fällen kann die polare Wirkung die dynamische verdecken.

5. Solche Hebelwirkungen kann man wohl auch bei ungesättigten Säuren mit Seitenketten annehmen.

6. Racemische Säuren können unter Umständen durch Verestern mit Menthol in die optisch-aktiven Komponenten gespalten werden. (Beispiel: Spaltung der β-Methylhydrozimmtsäure, sodann kann man auch annehmen, dass bei der Veresterung der α-Phenylhydrozimmtsäure (Arbeit Busolt) und der Δ^2-Dihydro-α Naphtoesäure (Arbeit Silberberg) eine Trennung eingetreten ist).

Indessen sind noch viele eigentümliche Erscheinungen nicht genügend aufgeklärt, einige sogar scheinen den bis jetzt bekannten Theorien direkt zu widersprechen; und es bedarf wohl noch der Herstellung und Untersuchung vieler Ester, um sich ein klares Bild zu verschaffen von der Einwirkung der Konstitution auf das Drehungsvermögen.

Nachfolgende Arbeit liefert einen weiteren Beitrag zu den genannten Theorien.

Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auf diesem Gebiete durch umfangreiche und genaue Experimente noch mancher Widerspruch gelöst und manches neue Gesetz gefunden werden wird. Die Arbeiten über diese Fragen werden im hiesigen chemischen Institute der Universität fortgesetzt.

Aber nicht nur die physikal.-chem. Seite hat eine wesentliche Bereicherung durch diese Arbeiten erfahren, auch eine Anzahl neuer Tatsachen in der rein organischen Chemie hat man gefunden.

So sind eine Anzahl von Säuren und ihren Derivaten, sowie verschiedene Alkohole neu dargestellt und verschiedene Synthesen oder deren Ausbeuten näher untersucht, resp. verbessert worden.

Es betrifft dies die Arbeiten über die α-β-Pentensäure von

Rupe, Ronus und Lotz [1]), über die β-Dimethylsorbinsäure von Rupe und Lotz [2]), über die β-Phenylzimmtsäure von Rupe und Busolt [3]), die Ueberführung des Pulegons in seinen Alkohol von Rupe und Bürgin[4]), und die Arbeiten von Rupe und Busolt[5]) über die Carvoximderivate; ferner verweise ich auf die interessanten Studien über den Cinnamal-Kampher [6]), die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Arbeit von Rupe und Silberberg [7]) eine wichtige Ergänzung zu den Studien von v. Baeyer, Brühl und Stohmann über den molekularen Bau des Benzols bildet. Bekanntlich kam Stohmann [8]) bei der Untersuchung der Verbrennungswärmen des Benzols und seiner Hydrierungsprodukte zu der gleichen Annahme wie A. v. Baeyer aus den gefundenen Resultaten der Aenderung der Wärmewerte beim Uebergang von Benzol in dessen Reduktionsprodukte. Brühl [9]) hingegen hat aus der Molekularrefraktion des Benzols und der seiner Hydrierungsprodukte Werte gefunden, die mit der Annahme von 3 Doppelbindungen im Benzolkern sehr gut übereinstimmen. Aus dem Einfluss von Zahl und Lage der Doppelbindungen in den Menthylestern der Benzöesäure und der entsprechenden hydrierten Säuren auf die optische Aktivität haben Rupe und Silberberg Schlüsse ziehen können, die ebenfalls mit der Annahme von 3 Doppelbindungen im Einklang stehen; und haben dadurch diese ausserordentlich wichtige Frage von einer neuen Seite beleuchtet.

---

[1]) Rupe, Ronus und Lotz. Ber. **35.** 4265 (1902).
[2]) Rupe und Lotz. Ber. **36.** 15. (1903).
[3]) Rupe und Busolt. Ber. **40.** 4538. (1907).
[4]) Rupe und Bürgin. Ber. **43.** 1228. (1910). Siehe auch dessen Inaug.-Diss. Basel 1911.
[5]) E. Busolt. Inaug.-Diss. Basel 1909.
[6]) Rupe und Frisell. Ber. **38.** 104. (1905).
[7]) Rupe. Ann. d. Chemie **327.** 156.
[8]) Stohmann. Journ. für pract. Chemie **43.** 1. **48.** 447.
[9]) Brühl. Ann. d. Chemie **200.** 228. Zeitschrift für physikal. Chemie **49.** 201. Ber. **27.** 1065 (1894). Journ für pract. Chemie **49.** 201.

Theoretischer Teil.

Diese Arbeit schliesst sich hauptsächlich an die schon genannten Veröffentlichungen in den Annalen der Chemie [1]) und speziell an die Inaugural-Dissertation von E. Busolt, an.

I. Vergleichen wir in der Arbeit Busolt die Drehungen der Menthylester der

Essigsäure	$CH_3.COOH$	$= -\ 73{,}77^0$
und der Phenylessigsäure	$C_6H_5.CH_2.COOH$	$= -\ 67{,}57^0$

so sehen wir, dass durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe die Drehung, wie zu erwarten war, gesunken ist. Die Abnahme beträgt $= 6{,}20^0$.- Es war nun anzunehmen, dass durch einen nochmaligen Ersatz eines H-atoms die Drehung wieder um ein beträchtliches erniedrigt würde. Deshalb stellte ich den Menthylester der Diphenylessigsäure dar, und aus seiner optischen Untersuchung ging hervor, dass tatsächlich wieder eine Abnahme der Drehung, diesmal aber um kaum einen Grad ($= 0{,}87^0$) eingetreten war. Diese geringe Abnahme ist allerdings bis jetzt noch nicht zu erklären, umsoweniger, da der Menthylester der Triphenylessigsäure, der von Tschugaeff dargestellt worden ist [2]), eine ziemlich schwache Drehung aufweist. Immerhin ist ein Heruntergehen der optischen Aktivität eingetreten durch Einführung eines zweiten Phenylrestes.

$CH_3 . COOH$	$= -\ 73{,}22^0$
$C_6H_5 . CH_2 . COOH$	$= -\ 67{,}57^0$
$(C_6H_5)_2 CH . COOH$	$= -\ 66{,}70^0$
$(C_6H_5)_3 C\text{-}COOH$	$= -$ ca. $5{,}0^0$

[1]) Rupe. Ann. der Chemie. **369.** 311.

[2]) Privatmitteilung an Prof. Rupe, 19. Dez. 1909 von Prof. Tschugaeff, St. Petersburg.

Wir können den Diphenylessigsäureester aber auch in Analogie setzen zu dem Ester der Isobuttersäure, wie folgende Tabelle dartut.

$CH_3.CH_2.COOH$	$= -\ 75{,}51°$	$= 3{,}46°$ Differenz	(Propionsäure)
$(CH_3)_2CH - COOH$	$= -\ 72{,}05$		(Isobuttersäure)
$C_6H_5.CH_2.COOH$	$= -\ 67{,}57$	$= 0{,}87°$ Differenz	(Phenylessigsäure)
$(C_6H_5)_2CH - COOH$	$= -\ 66{,}70$		(Diphenylessigsäure)

II. Wie auf Seite 6 erwähnt wurde, übt die Methylengruppe einen schützenden, resp. abschwächenden Einfluss aus. Gehen wir wieder von dem Ester der Diphenylessigsäure aus, so können wir folgende Reihe aufstellen durch successives Einschalten von CH_2.

$(C_6H_5)_2CH - COOH$	$(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)CH - COOH$	$(C_6H_5.CH_2)_2CH.COOH.$
Diphenylessigsäure	α-Phenylhydrozimmtsäure	Dibenzylessigsäure oder α-Benzylhydrozimmtsäure

Die spezifischen Drehungen der Menthylester dieser 3 Säuren müssen nun beträchtlich abnehmen von links nach rechts. Nun sei zwar gleich bemerkt, dass der Ester der α-Phenylhydrozimmtsäure eine auffallend hohe Drehung hat, dass aber hier verschiedene Gründe zur Annahme zwingen, es sei auch hier eine Spaltung der Säure in optisch-aktive Komponenten eingetreten und man habe es mit einem Menthylester einer l-α-Phenylhydrozimmtsäure zu tun. Ich stellte nun noch den Dibenzylessigsäurementhylester dar und seine sehr niedrige Drehung stimmte gut zu der erwarteten Annahme.

Ester der Diphenylessigsäure	$= -\ 66{,}70°$
Ester der α-Phenylhydrozimmtsäure	$= -\ 86{,}04°$
Ester der Dibenzylessigsäure	$= -\ 24{,}41°$

Ueber die ausserordentlich starke Hydrierungsdifferenz zwischen dem eben genannten Ester der Dibenzylessigsäure und demjenigen der α-Benzylzimmtsäure, siehe später.

III. Aus der Tabelle auf Seite 46 der Dissertation von Busolt geht hervor, dass durch Eintritt der Methylgruppe die Drehung ebenfalls vermindert wird.

Menthylester der

Zimmtsäure $C_6H_5.CH = CH.COOH$	$= -77{,}71^0$
α-Methylzimmtsäure $C_6H_5.CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$	$= -62{,}60^0$
	Diff $= 15{,}11^0$
Crotonsäure $CH_3 - CH = CH - COOH$	$= -91{,}06^0$
Angelicasäure $CH_3 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$	$= -84{,}38^0$
	Diff. $= 6{,}68^0$

Durch Darstellen der Cinnamenylcrotonsäure und verestern derselben mit Menthol konnte ich dem Cinnamenylacrylsäureester von Münter einen α-Methylcinnamenylacrylsäureester gegenüberstellen.

Die Drehung des Cinnamenylcrotonsäureesters betrug —65,15°, er drehte also, wie zu erwarten war, weniger stark als der Cinnamenylacrylsäureester Münters.

Menthylester der

Cinnamenylacrylsäure $C_6H_5.CH = CH - CH = CH - COOH$	$= -75{,}14^0$
Cinnamenylcrotonsäure $C_6H_5\,CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOH$	$= -65{,}15^0$
Die Abnahme betrug	$= 9{,}99^0$

IV. Weder Busolt[1]), noch Tschugaeff[2]), noch Cohen[3]), die den Menthylester der gewöhnlichen, d. h. der synthetischen Zimmtsäure dargestellt haben, haben ihn als festen Körper erhalten. Stets bildete er ein fast unbewegliches, nahezu farbloses Oel [4]). Als nun die Arbeit von E. Erlenmeyer jun. [5]) erschien, derzufolge die synthetische Zimmtsäure als ein Gemisch zweier isomeren Säuren, der sog. „Heterozimmtsäure“ und der „Storax-

[1]) Busolt. Inaug. Diss. pag 76.
[2]) Tschugaeff, Chem. Centralblatt 1902. II. 1238.
[3]) Cohen. Chem. Soc. 1901. **79.** 1308.
[4]) Der Hydrozimmtsäurementhylester ist fest. F. P. = 32° Busolt. Diss. pag. 78.
[5]) Erlenmeyer, Ber. **42.** 502 (1909).

zimmtsäure", letztere auch erhältlich durch Verseifen des Storax (aus Liquidambar orientale[1]), anzusehen war; hielten wir es für möglich, dass dieser Umstand ein Krystallisieren des erhaltenen Esters verhindere (tiefer Mischschmelzpunkt!). Ich stellte deshalb den Ester dar aus der Storaxzimmtsäure, die von C. A. F. Kahlbaum, F. P.=132°, zu beziehen ist. Jedoch war der so erhaltene Ester an Aussehen ganz gleich demjenigen der synthet. Zimmtsäure und liess sich, was die Hauptsache war, ebenfalls nicht in eine feste Modifikation überführen. Auffallend ist, dass dieser Storax-Ester fast die gleiche Drehung zeigt.

Ester von Tschugaeff[2]) (ohne Lösungsmittel)	$[\alpha]_{D_{20}}$	= — 86,65°
Ester von Busolt[3])	„	= — 77,71°
Ester von Häussler[4]) undestilliert	„	= — 75,32°
Ester der Storaxzimmtsäure, ebenfalls undestilliert	„	= — 76,95°

Es können nun 2 Fälle angenommen werden. 1. Storaxsäure ist beim Verestern, womöglich beim Ueberführen in das Chlorid in die Modifikation der synthet. Säure übergegangen. 2. Storaxzimmtsäure und synthet. Säure sind völlig identisch, sie unterscheiden sich höchstens durch eine kleine Verunreinigung.

Nach den neuesten Veröffentlichungen von Liebermann und Andern[5]) ist jedoch die zweite Annahme richtig. Storaxzimmtsäure und synthet. Zimmtsäure unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass letztere hartnäckig eine geringe Verunreinigung[6]) bei sich behält, wodurch unter anderem die eigentümliche Krystallform (Mischkrystalle) bedingt ist. Die Storaxzimmtsäure hingegen ist reine Zimmtsäure. In seinen neuesten Veröffentlichungen bemerkt E. Erlenmeyer jun., dass ihm die Anwesenheit eines Halogenderivates wohl bekannt gewesen sei, dass er aber die verschiedenen Säuren auch mit reinem, natürlichem, Benzaldehyd (von Schimmel u. Co.) erhalten habe. Da ich die Storaxzimmtsäure vor der Verwandlung in das Säurechlorid

---

[1]) Miller, Ber. **9**. 275, (1876) Ann. **188**. 194. (1877).
[2]) Siehe pag. 11. 2.)
[3]) Siehe pag. 11. 1.)
[4]) Diese Dissertation.
[5]) Riiber und Goldschmidt, Ber. **43** 453. (1910).
[6]) Dieselben Ber. **43**. 453. (1910) die Verunreinigung ist Monochlorzimmtsäure.

nochmals aus Benzol umkrystallisiert hatte (die Säure krystallisierte in schönen Krystallen — Nadeln — aus) ist wohl die Drehung des Storaxsäurementhylesters $[\alpha]_{D\,20} = -76{,}95^0$ vorläufig als die genaueste zu betrachten. Ein Teil des Esters wurde verseift und die erhaltene Säure Herrn Prof. Erlenmeyer zur Untersuchung geschickt, wie jedoch dieser uns mitzuteilen die Gütigkeit hatte, war es synthetische Zimmtsäure, die Frage ist also noch nicht gelöst. Nun ist es sehr interessant, das optische Verhalten des Menthylesters der Allo-Zimmtsäure von Liebermann [1]) kennen zu lernen. Die Darstellung dieser Säure, sowie ihres Menthylesters wird ebenfalls im hiesigen Laboratorium demnächst vorgenommen werden.

V. Bei der Polarisation des Menthylesters der β-Methylhydro-Zimmtsäure haben seinerzeit Rupe und Busolt [2]) eine den bisher bekannten Erfahrungen direkt widersprechende ausserordentlich hohe Drehung gefunden $[\alpha]_{D\,20} = -80{,}96^0$. Sie vermuteten die Anwesenheit einer linksdrehenden Säure resp. deren Ester und eine vorläufige Untersuchung der verseiften Säure ergab Drehungen von ca. $-5{,}7^0$ resp. $-8{,}4^0$ (in alkohol. Lösung). Ich habe nun diese Arbeit mit grösseren Materialmengen fortgesetzt, dabei gelang es mir zu beweisen, dass tatsächlich eine Spaltung der racemischen Form der β-Methylhydro-Zimmtsäure in optisch aktive Komponenten eingetreten war. Den Ester der l-Säure konnte ich schön krystallisiert erhalten $[\alpha]_{D\,20} = -76{,}2^0$ die Säure daraus drehte $-57{,}2^0$, hingegen blieb der Ester der d-Säure (d. h. jedenfalls verunreinigt mit Ester der racem.-Säure) ölig, drehte $-39{,}2^0$ und die Säure daraus ergab bei der Polarisation nur eine Ablenkung von $[\alpha]_{D\,20} = +32{,}7^0$. Es ist dies bis jetzt die erste Trennung einer racemischen Säure mit Menthol als optisch-aktivem Alkohol, wenn wir absehen von der Trennung der i-Mandelsäure mit Menthol von Marckwald und Mc. Kenzie [3]) Diese haben indessen die Trennung erreicht durch Erhitzen von racemischer Mandelsäure mit Menthol auf 150^0. Infolge der verschiedenen Veresterungsgeschwindigkeit resultierten d-Mandel-

[1]) Liebermann, Ber. **23.** 141. 2510 **26.** 1572. Erlenmeyer sen. Ber. **34.** 3690.

[2]) Busolt. Inaug. Diss. pag. 109. Rupe, Ann. d. Chem. **369.** 323.

[3]) Marckwald u. Mc. Kenzie Ber. **32.** 2131.

säurementhylester und l-Mandelsäure. Doch waren die Ausbeuteverhältnisse recht unbefriedigend; sie erhielten aus 50 gr. racemischer Säure 33, 8 gr unverestert zurück und die erhaltenen aktiven Komponenten zeigten sehr schwache Drehungen, die erst durch Ueberführen der Säuren in die Magnesiumsalze, mehrmaliges Umkrystallisieren dieser, sodann Umwandlung in die Cadmiumsalze und ebenfalls wieder häufiges Umkrystallisieren auf einen höheren Betrag gebracht werden konnten.

VI. Zur Ergänzung des Esters der Dibenzylessigsäure wurde sodann noch der α-Benzylzimmtsäurementhylester dargestellt. Es sei gleich zum Voraus bemerkt, dass dieser eine ganz ausserordentlich starke Drehung aufwies; weitaus der höchste der bis jetzt bekannten Ablenkungswinkel, nämlich

$$[\alpha]_{D\ 20} = -\ 144{,}86^{\circ}$$

Diese hohe Drehung gehört zu den merkwürdigsten Erscheinungen auf diesem Gebiete. Der am stärksten drehende Menthylester einer einbasischen Fettsäure, den man bis jetzt gefunden hat, ist der von Rupe und Busolt [1]) dargestellte Methacrylsäureester

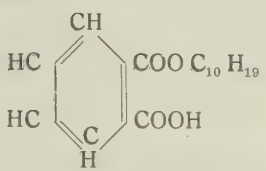
$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_{10}H_{19} \qquad = -\ 91{,}76^{\circ}$$

Der am stärksten drehende aromatische Ester, der α-Phenylhydrozimmtsäureester

$$C_6H_5.CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COO\,C_{10}H_{19} \qquad = -\ 86{,}04^{\circ}$$

(doch ist hier noch nicht ganz sicher, ob nicht ebenfalls eine sterische Spaltung vorliegt).

Der am stärksten drehende Dicarbonsäureester, nämlich der der o-Phtalsäure



$= -\ 105{,}55^{\circ}$ [2])

[1]) Busolt, Inaug. Diss. pag. 49.
[2]) Arth. Ann. chim. **7.** 487.

Somit übertrifft die Drehung des α-Benzylzimmtsäureesters

$$C_6H_5.CH = \underset{\substack{| \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5}}{C} - COO\,C_{10}H_{19} \qquad = -144{,}86^0$$

auch die Drehungen dieser 3 Ester um ein Bedeutendes. Wichtig ist ferner, dass der Ester der reduzierten Säure recht schwach dreht, nur —24,41⁰ und die Hydrierungsdifferenz somit 120,45⁰ beträgt.

Man hat sich hier zunächst zu fragen, ob die doppelte Bindung allein schuld sei an dieser hohen Drehung. Das scheint aber ausgeschlossen zu sein, denn die α-Methyl- und α-Phenylzimmtsäure drehen beide nicht stark.

$$C_6H_5 - CH = \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} - COO\,C_{10}H_{19} = -62{,}60^0$$

$$C_6H_5.CH = \underset{\substack{| \\ C_6H_5}}{C} - COO\,C_{10}H_{19} = -53{,}44^0 \qquad ^{1)}$$

Es muss also der Benzylrest sein, der die hohe Drehung bedingt. Der elektronegative oder elektropositive (polare) Einfluss dieser Gruppen C_6H_5— und CH_2— kann aber ebenfalls nicht die Ursache dieser starken Drehung sein, denn weder α-Methyl- noch α-Phenylzimmtsäure zeigen eine derartig starke Drehung. Ebenfalls kann an eine besondere Hebelwirkung nicht gedacht werden, da beide Arme gleich lang sind, der Phenylrest steht in beiden gleich weit vom Carboxyl-Kohlenstoffatom entfernt. Wollte man die Gruppe C_6H_5—CH_2— als langen Hebelarm betrachten, so müsste auch der Phenylbuttersäureester stark drehen; dieser ist zwar bis jetzt noch nicht dargestellt worden, doch ist es zweifellos, dass er eine nur mässige Drehung zeigen muss.

Menthylester der	$[\alpha]\,D_{20}$
$C_6H_5CH_2CH_2COOH$ = (Phenylpropionsäure)	= — 58,48⁰
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$ = Phenylbuttersäure	= — ?
$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ = Phenylvaleriansäure	= — 33,86⁰

[1]) Busolt. Inaug. Diss. pag. 46.

Somit sind alle Momente, die bisher in Betracht gezogen worden sind zur Erklärung der sehr starken Drehung, ausgeschaltet. Es muss also nach einer anderen Erklärung gesucht werden.

Nun ist es eine bekannte Tatsache, dass beim Uebergange von offenen Ketten in die Ringform die optische Drehung erhöht wird (so z. B. drehen Anhydride und Laktone stärker als die entsprechenden freien Säuren). Es ist nun allerdings eine direkte Ringbildung in diesem Falle ausgeschlossen; betrachtet man jedoch das Modell der α-Benzylzimmtsäure (zusammengestellt mit den bekannten Tetraëderatommodellen), so sieht man, dass die Carboxylgruppe zu den beiden Phenylgruppen in der Stellung 1 : 4 steht. Nun wird eine beinahe geschlossene Ringform zwar erst durch einen Fünfring erreicht — wenn man 5 Tetraëder in der Richtung ihrer Valenzen zusammenlegt, so entsteht bekanntlich ein Ring, der nur noch eine ganz kleine Oeffnung besitzt — es könnte jedoch möglich sein, dass die eine der beiden Phenylgruppen infolge irgend eines Druckes gegen die Carboxylgruppe gedrängt wird. Dadurch würde jenes Phänomen eintreten, das Bischoff [1]) unter dem Namen der „dynamischen Hinderung“ in die Literatur eingeführt hat; d. h. die freie Rotation der Kohlenstoffatome, die wir bei einwertig gebundenen Atomen anzunehmen haben, wäre mehr oder weniger aufgehoben, sodass Verhältnisse eintreten, die sich denjenigen nähern, die wir in einem Ringsysteme haben.

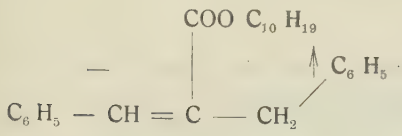
So also durch eine Art von Ringbildung wäre die hohe Drehung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters zu deuten.

Welche der beiden Phenylgruppen nun gegen die Carboxylgruppe gedrängt wird, ist schwer zu sagen. Man könnte annehmen, es wäre die des Benzylrestes, weil ja die α-Methylzimmtsäure diese anormale Drehung noch nicht zeigt und es wäre dann die Kette C_6H_5—CH =, welche das Zurückdrängen bewirkt. Andererseits könnte auch die Gruppe C_6H_5— der Zimmtsäurekette in Betracht kommen, da jetzt angenommen wird, dass bei der doppelten Bindung die beiden Kohlenstoffatome weiter von einander entfernt stehen als bei der einfachen Bindung und

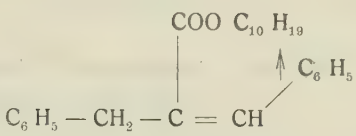
[1]) Walden und Bischoff. Handbuch der Stereochemie 1893. pag. 124 und 137

dann die Gruppe $C_6H_5 — CH_2$— diejenige ist, die das Zurückdrängen besorgt.

I.



II.



Doch scheint die erstere Auffassung mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen, sonst müssten auch α-Methyl- und α-Phenylzimmtsäure analoge Erscheinungen zeigen.

Auf Seite 3 der Einleitung habe ich erwähnt, dass durch das praktische Studium der Mentholester auch eine erweiterte Kenntnis der betreffenden Säuren und ihrer Derivate erreicht worden ist. Dies ist nun zum Teil auch in vorliegender Arbeit der Fall.

Bei der Darstellung der α-Benzylzimmtsäure gelang es, nachzuweisen, dass die Hauptreaktion eine Bildung von Zimmtsäure ist; sodann die Ausbeute wesentlich zu verbessern. Von der Säure wurden noch dargestellt das Anhydrid und der Methylester, sowie die wichtigsten Eigenschaften des Natriumsalzes, des Aethylesters, des Säurechlorides und des Hydrobromides festgestellt.

Die Verarbeitung der rohen Oxyester, die man nach der Synthese von Reformatzky[1]) erhält, zu den ungesättigten Säuren, ist oft schwierig und führt zu schlechten Ausbeuten; durch das bei der Darstellung der β-Methylzimmtsäure und der Cinnamenylcrotonsäure angewandte Verfahren jedoch ist dieser Uebelstand ziemlich gehoben.

Schliesslich seien noch die Studien mit den Anhydriden der α-Benzyl-zimmtsäure und der Cinnamenylcrotonsäure erwähnt, und die schon ziemlich starke Passivität solcher hochmolekularer Anhydride gegenüber Alkalien und Alkoholen. Dass der Schmelzpunkt fast 50° tiefer liegt bei beiden als derjenige der

[1]) Ber. **28.** 2842. 1895.

entsprechenden Säure ist indessen nicht so verwunderlich, wenn man weiss, dass das Benzo äureanhydrid ca. 78° tiefer schmilzt als seine eigene Säure und das Anhydrid der Zimmtsäure nur einige Grade höher als diese.

Allgemein angewandte Methode bei der Darstellung und Untersuchung der Ester.

In allen Fällen wurde das Chlorid dargestellt durch Anwendung von Phosphortrichlorid in Benzollösung bei Wasserbadtemperatur, die Zeit der Einwirkung und die weitere Isolierung findet sich bei jedem Chlorid besonders angegeben. Bei der Esterifikation wurde stets chemischreines Pyridin verwendet.[1]) Die Isolierung der Ester wurde folgendermassen ausgeführt. 1. Uebertreiben von unverändertem Menthol, sowie von Pyridin und Benzol mit Wasserdampf, Ausäthern des Kolbenrückstandes, der Aetherrückstand wird mit verdünnter HCl-lösung durchgeschüttelt bis alles Pyridin entfernt, dann mit Wasser (zur Entfernung von Salzsäure) dann solange mit Sodalösung bis alle unveränderte Säure entfernt, dann wieder mit Wasser und dann mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. (Chlorcalcium hatte sich nicht bewährt.)

Immer wurden die Ester auf Anwesenheit von Phosphorigsäureester und Halogen geprüft, da letzteres nach Walden [2]) einen grossen Einfluss auf das Drehungsvermögen hat.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah im Ostwald-Sprengelschen Pyknometer bei 20° und die Polarisation in einem Halbschattenapparat von Franz Schmid und Haensch in Berlin, der Ablesungen bis zu $\pm 0{,}01^0$ Genauigkeit gestattete.

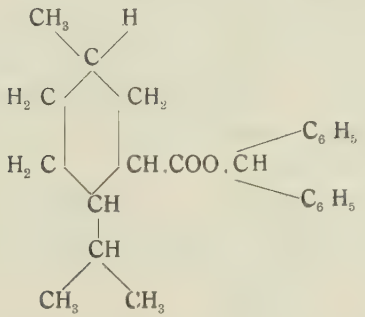
Das zur Darstellung aller Ester benützte Menthol habe ich von der Firma Schimmel in Leipzig bezogen als Mentholum puriss. alb. Ph. G. ed. IV.

---

[1]) Methode Rupe. Ann. **327.** 171 (1903).
[2]) Walden. Zeitschrift für physikal. Chemie **15.** 638.

Praktischer Teil.

Diphenylessigsäurementhylester. [1])



a. Darstellung der Diphenylessigsäure.

Ausgangsmaterial: Benzil. Aus 50 gr. Benzil erhielt man nach der Vorschrift von Liebig [2]) in guter Reinheit und Ausbeute (44 gr.) die Benzilsäure, die nach den Angaben von Klingemann [3]) auf Diphenylessigsäure verarbeitet wurde. Man gelangte so durch mehrstündiges Kochen von 44 gr. Benzilsäure mit 176 gr. Eisessig, 11 gr. rotem Phosphor und 11 gr. Jodwasserstoffsäure, spez. Gew. 1,7, und nachherigem Behandeln nach oben angegebener Vorschrift zu 30 gr. Diphenylessigsäure, die den Schmelzpunkt 146—147° besass und in schönen farblosen Nadeln krystallisierte.

Aus der Mutterlauge erhielt man noch ca. 8 gr., die jedoch nicht mehr ganz rein waren und deshalb nicht weiter verwendet wurden.

Die völlige Abwesenheit von Benzilsäure in der so erhalte-

---

[1]) Rupe. Ann. der Chemie **369**; 335. 1909.
[2]) Liebig. Ber. der d. chem. Gesellsch. **41**. 1644. 1908.
[3]) Klingemann. Ann. der Chemie **275**. 84. 1893.

nen Diphenylessigsäure liess sich auch dadurch nachweisen, dass beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung mehr eintrat. [4])

b) Darstellung des Diphenylessigsäurechlorids.

Die Darstellung wurde auf verschiedene Weise und mit verschiedenem Erfolge versucht,

1. Nach Klingemann [1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure in Chloroformlösung; die Einwirkung geht jedoch nicht gut vor sich. Es wurde sodann versucht, das erhaltene Chlorid unter vermindertem Druck zu destillieren, doch trat fast vollkommene Zersetzung ein, wie das auch schon Klingemann gefunden hatte.

2. Nach den Angaben von Aschan [5]) durch direkte Einwirkung des Phosphortrichlorides auf die Säure, die Reaktion geht aber, weil die beiden Agentien sich nicht recht mischen, nur unvollständig von statten.

3. Durch Zusammengeben von Phosphorpentachlorid mit der Säure und schwachem Erwärmen erhält man vollkommene Lösung. Ueberschüssiges Pentachlorid und Oxychlorid werden durch Destillation unter vermindertem Drucke bei Wasserbadtemperatur entfernt, der Rest durch Schütteln der benzolischen Lösung mit Magnesiumcarbonat. Doch erwies sich der daraus erhaltene Menthylester als halogenhaltig.

4. Deshalb wurde folgende Darstellung mit gutem Erfolge ausgeführt.

15 gr. Diphenylessigsäure (trocken) werden ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade mit 4 gr. Phosphortrichlorid und ziemlich viel trockenem Benzol schwach erwärmt. Man erhält so eine klare Lösung, während sich an der Kolbenwand gelbe und schwärzliche Schlieren von phosphoriger Säure abscheiden. Man dekantiert davon ab in einen Fraktionskolben und destilliert bei ca. 40^0 und 70 mm das Benzol und das unveränderte Phosphortrichlorid ab. Nach dem Erkalten erstarrt der

[4]) Beilstein II. 1696.
[5]) Aschan. Ber. der d. chem. Gesellsch. **31.** 2346.

Kolbenrückstand zu einer weissen, krystallinischen Masse, die man in Benzol löst und kurze Zeit mit Chlorcalcium und Magnesiumcarbonat schüttelt. Damit wird nun dargestellt

c. Der Diphenylessigsäurementhylester.

Man gibt diese Lösung des Säurechlorides in kleinen Portionen zu einer Lösung von 9,4 gr. Menthol und 9,0 gr. trockenem Pyridin (=1,5 Mol.) in trockenem Benzol. Dabei entsteht sofort starke weisse Ausfällung und Erwärmung. Man kocht noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und isoliert sodann den Ester nach der auf Seite 18 angegebenen Weise. Beim Ausschütteln mit Sodalösung erhält man 3 gr. unveränderte Säure zurück; die noch durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, das durch Evacuieren nach eintägigem Stehen zu gelben, traubigen Massen erstarrt, die durch Abstreichen auf Ton farblos werden.

Ausbeute = 14 gr. = 71%.

Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schliesslich 3—4 gr. (= ca. 15%) reinen Ester mit konstantem Schmelzpunkt.

Der so erhaltene Diphenylessigsäure-Menthylester krystallisiert in schönen, weissen Nadeln. Er hat den Schmelzpunkt 52—53° und ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; in Aethylalkohol jedoch etwas schwieriger.

Prüfung auf Reinheit.

Die Kupferreaktion auf Halogen fiel negativ aus und beim Schmelzen einer Probe mit Soda und Salpeter und prüfen der Schmelze auf Phosphorsäure mit der Ammonmolybdatreaktion einerseits und Magnesiamixtur anderseits ergab durch das völlige Ausbleiben der Niederschläge die gänzliche Abwesenheit von phosphorigsaurem Menthylester.

a. Verbrennung.

0,1142 gr. Substanz gaben 0,3455 gr. CO_2 und 0,0964 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{24}H_{30}O_2$ = 350.

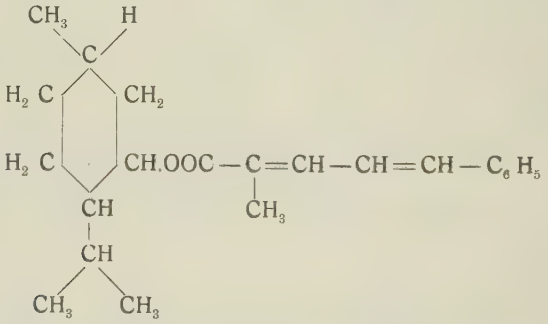
Berechnet:	Gefunden:
C = 82,27%	C = 82,34%
H = 8,59%	H = 8,55%

b. Polarisation in ca. 10%iger Benzollösung.

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 10,00
Spez. Gewicht dieser „ bei 20,0° = d = 0,8935
α_D bei 20° im 1 dcm-Rohr = — 5,96°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$
die spezifische Dreh. des Diphenylessigsäurementhylesters in Benzol.
$[\alpha]_{D_{20}} = -66{,}70°$.

Der Cinnamenylcrotonsäurementhylester.



a. Darstellung der Cinnamenylcrotonsäure.

Die Cinnamenylcrotonsäure kann nach zwei Arten dargestellt werden.

1. nach der Vorschrift von Perkin[1]).
2. nach der Vorschrift von Baidakowsky[2]).

[1]) Porkin, Journ. 1877. 791.
[2]) Journal der russ. physikal-chem. Gesellschaft. 37. 896 - 902. Centralblatt 1906. I. 349.

Ich wählte die letztere Methode, im Interesse einer guten Ausbeute sah ich mich jedoch genötigt das Verfahren entsprechend zu modifizieren.

Anstatt Zink-Kupferpaar kann man auch Zinkspäne nehmen, die Reaktion verläuft eben so gut. Durch Verseifung des Oxyesters mit 10%iger Kalilauge oder 10%iger Schwefelsäure erhielt Baidakowsky direkt die Cinnamenylcrotonsäure; nur durch Verseifen des rohen Oxyesters mit 5%igem Barytwasser in der Kälte soll man das Baryumsalz der Oxysäure erhalten. —

Durch kürzeres Kochen des rohen Oxyesters mit 10%iger Natronlauge erhielt ich jedoch, nachdem der Alkohol und die Schmieren aus sodaalkalischer Lösung entfernt worden waren, beim Ansäuern ein dickes Oel, das weder durch Behandeln im Kältegemisch, noch durch Eindunstenlassen mit Alkohol fest wurde. Es war deshalb anzunehmen, dass es ein Gemisch sei von Cinnamenylcrotonsäure und Oxysäure. Aber auch längeres Verseifen führte nicht zum Ziele, indem nämlich dadurch wieder eine teilweise Spaltung bewirkt wurde. Deshalb versuchte ich die auch schon bei der β-Methylzimmtsäure angewandte Methode, zuerst den ungesättigten Ester zu erhalten und dann diesen zu verseifen, auch hier, und mit gutem Erfolge.

3. 20 gr. Zimmtaldehyd, 28 gr. α-Brompropionsäureester, 13 gr. trockene Zinkspäne und 100 cm^3 trockenes Benzol werden in Reaktion gebracht. Man heizt das Wasserbad ziemlich stark an, und entfernt die Flamme erst, wenn die spontane Reaktion stark im Gange ist. Diese dauert ca. 5—10 Minuten, man tut dabei gut, möglichst wenig zu kühlen, vorausgesetzt, dass man in einem grossen Kolben arbeitet und kocht schliesslich noch ca. 1 Stunde, dann wird mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die rote benzolische Lösung durch Schütteln mit Wasser und Sodalösung gereinigt, über $Ca\,Cl_2$ getrocknet und das Benzol verdampft. Der Rückstand, der Oxyester, ist ein braunes Oel, das noch ziemlich stark nach Zimmtaldehyd riecht. Ausbeute 100%.

Dieses wird nun in kleinen Portionen folgenderweise behandelt.

21,5 gr. roher Oxyester werden in 86 gr. 85%iger Ameisen-

säure (dem 4fachen Gewichte) gelöst; es findet vollkommene Lösung statt, und 10 Minuten lang gekocht; schon nach 2 Minuten tritt eine starke Trübung auf und zum Schlusse haben sich deutlich zwei Schichten gebildet. Nun giesst man in Wasser, dabei bemerkt man ölige Tropfen und eine starke weisse Trübung. Man neutralisiert annähernd mit einer Lösung von saurem Kaliumcarbonat und äthert zweimal aus, schüttelt den Aetherextrakt nochmals mit Wasser durch und verdampft den Aether, es hinterbleibt ein rotbraunes Oel (ca. 20 gr). Diesen Rückstand kocht man mit der vierfachen Menge Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,125 bei 15° (= 10,97% Na OH) am Rückflusskühler bis gerade alles gelöst ist. Länger darf man nicht kochen, da sonst eine immer weiter schreitende Spaltung auftritt. Nach ca. 40 Minuten ist die Verseifung fertig und das gebildete Natriumsalz erstarrt wegen seiner Schwerlöslichkeit sobald man die Flamme wegnimmt schon im Kolben zu einem glänzenden, gelben Krystallbrei. Man verdünnt stark mit Wasser, macht sodaalkalisch, äthert zweimal aus, um die Schmieren zu entfernen, dampft mit Tierkohle und etwas Kreide ein, filtriert und fällt die Säure in Form von gelben, krümeligen Massen in der Kälte aus. Man saugt sie ab und trocknet sie im Vakuumexikator über Schwefelsäure. Ausbeute 11,5 gr. = 66% der Theorie aus dem Oxyester.

Ausbeuten aus weiteren Versuchen: aus 21 gr. roh. Oxyester 16 gr. Säure, aus 20 gr. Ester 18 gr. Säure.

Die so erhaltene Cinnamenylcrotonsäure hat bereits den richtigen Schmelzpunkt = 158°. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Benzol gelöst und mit Autobenzin daraus ausgefällt, man erhält sie so als grau-weisse Masse vom Schmelzpunkt 157—158°. Aus der Mutterlauge scheidet sich ziemlich viel Harz aus. Fast weiss, aber mit ziemlich viel Verlust erhält man die Säure durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff, und in hübschen Krystallen (Säulen in Kombination mit rhomb. Oktaedern) aus Alkohol. Ursprünglich weiss beim Auskrystallisieren, färbt sie sich bald gelblich am Lichte, ohne jedoch den Schmelzpunkt zu verändern.

Sie gleicht also darin der Cinnamenylacrylsäure[1]).

[1]) F. Münter. Inaug.-Diss. Basel 1904.

b. Darstellung des Cinnamenylcrotonsäurechlorids.

12 gr. Säure werden in trockenem Benzol mit 4—5 gr. Phosphortrichlorid ca. 4 Stunden lang auf dem Wasserbade bei ganz schwachem Sieden erhalten. Hierauf wird von der gebildeten phosphorigen Säure abdekantiert und auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke das Benzol, und das überschüssige Trichlorid, entfernt durch Destillation, worauf die ganze Masse plötzlich zu einem gelben, harten Kuchen erstarrt. Um sicher alles Phosphortrichlorid daraus zu entfernen wird dieser nochmals in Benzol gelöst und nochmals auf die gleiche Weise evacuiert.

Das so erhaltene, noch unreine Chlorid der Cinnamenylcrotonsäure riecht schwach wie Zimmtsäurechlorid und zieht beim Liegen an der Luft keine Feuchtigkeit an. Es schmilzt bei ca 90—94°. Zur Darstellung des Menthylesters wurde es in trockenem Benzol gelöst.

c. Darstellung des Cinnamenylcrotonsäurementhylesters.

a. Obige Lösung wird zu einer Lösung von 10 gr. Menthol und 8 gr. Pyridin in trockenem Benzol gegeben. Es tritt eine kaum merkbare Erwärmung, trotzdem aber eine starke Ausscheidung (von salzsaurem Pyridin?) auf. Hierauf kocht man noch ca. 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und isoliert dann den Ester wie üblich. Aus der Sodaausschüttelung erhält man 2,5 gr. Säure zurück. Das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Oel wog ca. 14 gr. und wurde im Vakuumexikator (mit Capillare) stark evakuiert. Jedoch trat erst nach einigen Tagen eine langsame Bildung von Krystallen auf. Man digeriert nun mit höher siedendem Ligroin (der ca. 4—5-fachen Menge) 1 Tag lang bei Zimmertemperatur und nutscht ab. Der Rückstand, ein schön gelbes Pulver, wird noch einige Male mit Ligroin nachgewaschen und dann scharf getrocknet. Ausbeute = 2 gr. = 22 % der angewandten Menge Säure (—2,5 gr. von der Sodaextraktion) Schmelzpunkt = 113—114°.

Wie sich aus der Verbrennung, aus dem Kochen mit alkoholischem Kali und der Analogie mit der Bildung und den Eigen-

schaften des α-Benzylzimmtsäureanhydrides ergab, ist dieser Körper als das Anhydrid der Cinnamenylcrotonsäure anzusehen.

Weiteres über diesen Körper wird auf Seite 28 folgen.

b. Um die Bildung des Anhydrides gänzlich zu vermeiden, wurde nochmals eine Portion Säure nach der angegebenen Weise in das Chlorid und in den Menthylester übergeführt (16 gr. Säure, 5 gr. Phosphortrichlorid, 13 gr. Menthol, 10 gr. Pyridin). Diesmal wurde jedoch das Reaktionsgemisch von Säurechlorid, Menthol und Pyridin nicht nur eine, sondern 3—4 Stunden gekocht. Indessen ergab die bei der Isolierung des Esters erhaltene Sodaextraktion bedeutend mehr Säure (aus dem Säurechlorid durch Zersetzung mit Wasser bei der Wasserdampfdestillation) nämlich 7,0 gr. Die Behandlung mit Ligroin lieferte sodann nur ca. 1,1—1,2 gr. Anhydrid.

Durch Verdampfen des Ligroins erhält man ein dickes, goldgelbes Oel, das weder durch Reiben mit dem Glasstab, noch durch Evacuieren oder starkes Kältegemisch fest wurde. Da es somit ausgeschlossen schien, dass der Ester durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte und eine Reinigung durch fraktionnierte Vakuumdestillation an der Zersetzlichkeit gescheitert hätte, musste man sich damit begnügen, den Ester so in diesem Zustande zur optischen Untersuchung zu benützen; wie dies ja auch s. Zt. von Münter[1]) mit dem Cinnamenylacrylsäurementhylester geschehen ist.

Der Ester wurde nun noch folgendermassen gereinigt.

Er wurde wieder in Ligroin gelöst und bedeckt stehen gelassen, wobei das verdunstete Ligroin wieder ersetzt wurde; und dies so lange fortgesetzt, bis gar keine Trübung mehr auftrat. Man konnte nun annehmen, dass auf diese Weise alles Anhydrid entfernt worden sei. Dann wurde filtriert, das Ligroin verdampft und der Rückstand noch 1 Stunde im Vakuum (mit Capillare) auf 110° erhitzt, um die letzten Spuren von Aether, Ligroin, Wasser, Menthol, Pyridin etc. sicher zu entfernen.

Man erhält so nach dem Erkalten den Cinnamenylcrotonsäurementhylester als ein dickes, fast unbewegliches Oel, von

[1]) Münter. Inaug.-Diss. 1904.

schwachem, eigentümlichem Geruch, das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Die Prüfung der Soda-Salpeterschmelze des Esters auf Phosphorsäure, sowohl mit Ammonmolybdat als auch mit Magnesiamixtur ergab durch das Ausbleiben eines Niederschlages die Abwesenheit von phosphorigsaurem Menthylester in dem Cinnamenylcrotonsäureester. Hingegen konnte man bei der Prüfung auf Halogen mit Kupfer ab und zu ein kurzes, grünes Aufleuchten der Flamme bemerken, woraus zu schliessen war, dass der Körper noch ganz geringe Mengen, jedenfalls nur Spuren von Chlor enthalte. Dessen Entfernung war jedoch nicht möglich, da man den Ester weder destillieren, noch krystallisieren konnte.

a. Verseifung. Eine kleine Probe des Ester wurde mit verdünnter alkoholischer Natronlauge ca. 1—2 Stunden lang gekocht. Nachdem man sodaalkalisch gemacht hatte, dampfte man auf dem Wasserbade den Alkohol ab, wobei sich das Menthol ausschied und das schwerlösliche Natriumsalz der Cinnamenylcrotonsäure ausfiel, die Säure daraus zeigte den Schmelzpunkt 150°; jedenfalls war noch eine Spaltung eingetreten, wie aus dem bei der Verseifung sich bemerkbar gemachten Zimmtaldehydgeruch hervorging.

b. Verbrennung.

1. 0,1892 gr. Substanz lieferten 0,5578 gr. CO_2 und 0,1586 gr. H_2O.
2. 0,1996 gr. Substanz lieferten 0,5889 gr. CO_2 und 0,1656 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{22}H_{30}O_2$ = 326.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,94%	C = 80,42% 80,48%
H = 9,26%	H = 9,38% 9,28%

Wie also aus der Verbrennung hervorgeht war der Körper annähernd rein.

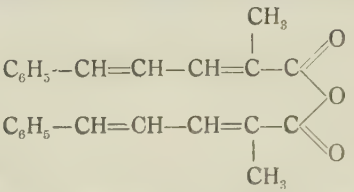
c. Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,9709
Spez. Gewicht dieser Benzollösung bei 20,0° = d = 0,8920
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = −5,79

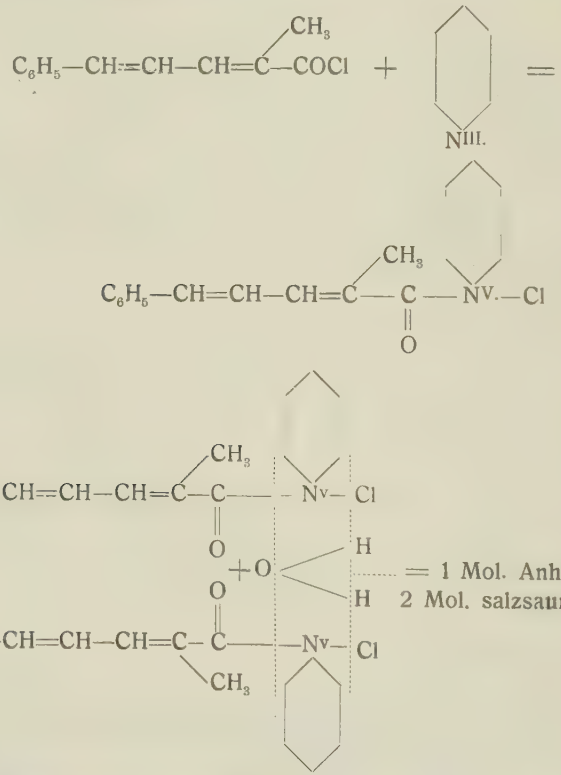
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

die spezifische Drehung des Cinnamenylcrotonsäurementhylesters in Benzol $[\alpha]_{D_{20}} = -65{,}15^0$.

Das Cinnamenylcrotonsäureanhydrid.



Es ist anzunehmen, dass sich auch hier, wie bei der Bildung des Anhydrides der α-Benzylzimmtsäure, der Vorgang nach folgender Formel erklären lässt.



Diese Reaktion scheint sich abzuspielen neben der Einwirkung des Säurechlorides auf das Menthol.

Das so bei der Darstellung des Esters erhaltene Anhydrid (im ganzen ca. 3,0 gr.) ist, wie schon beschrieben, ein gelbes Pulver, das in kaltem Ligroin äusserst schwer löslich ist. Diese Tatsache benützt man zur Reinigung. Durch viermaliges Umkrystallisieren erhält man das Anhydrid in schönen, weissen Nädelchen. Schmelzpunkt 112—113°; die jedoch durch die Einwirkung des Lichtes bald gelb und krümelig werden, ohne indessen den Schmelzpunkt zu ändern (den man auch erhält durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin der Körper ebenfalls ziemlich schwer löslich ist).

Ohne Zweifel beruht die Gelbfärbung auf dem Vorhandensein der 4 Doppelbindungen, ist doch schon, wie weiter vorn gezeigt wurde, die Säure mit 2 Doppelbindungen gelblich und die Cinnamenylacrylsäure zeigt nach Münters Angaben dieselbe Eigenschaft.

Das Cinnamenylcrotonsäureanhydrid wurde durch Trocknen auf dem Wasserbade von anhaftendem Ligroin befreit.

Während es von Sodalösung nicht angegriffen wird, gelingt es leicht, durch Kochen mit mässig konzentrierter Natronlauge wieder zur Säure zu gelangen.

Verbrennung.

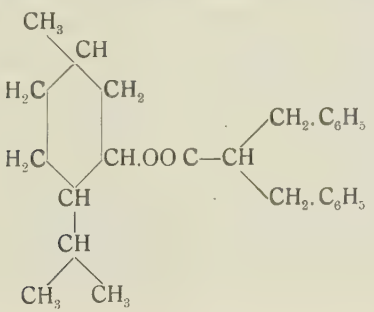
0,1850 gr. Substanz gaben 0,5438 gr. CO_2 und 0,1064 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{24}H_{22}O_3$ = 358.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,40%	C = 80,19%
H = 6,19%	H = 6,44%

Dibenzylessigsäurementhylester

oder α-Benzylhydrozimmtsäure-Menthylester.



a. Darstellung der Dibenzylessigsäure.

Nach 3 Methoden kann man zu dieser Säure gelangen.

1. Reduktion der α-Benzylzimmtsäure[1]).
2. Aus dem Dibenzylacetessigsäureäthylester[2]).
3. Aus dem Dibenzylmalonsäurediäthylester[3]).

Die Darstellung der Dibenzylessigsäure führte ich nach 2. und 3. aus.

1) 9 gr. Natrium werden in 135 gr. Alkohol gelöst, dazu 50 gr. Acetessigester und 48 gr. frisch destilliertes Benzylchlorid; man kocht unter häufigem Umschütteln 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, gibt wieder 135 gr. Alkohol und 9 gr. Natrium hinzu, kocht abermals und fügt nochmals 48 gr. Benzylchlorid dazu und kocht noch einige Stunden. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und zweimal ausgeäthert. Der Aetherextrakt ist infolge des vielen Alkohols stark wasserhaltig und man tut gut, nach dem Verdampfen des Aethers die wässerige Schicht nochmals auszuäthern. Es hinterbleibt schliesslich ein dunkelgelbes, klares Oel, das der fraktionnierten Destillation unterworfen wird.

Druck. mm	Temp. im Oelbad.	Temp. im Kolben.	Destillat.
23—26	100°—130°	40°—80°	Aether, Alkohol Wasser etc.
22—20	130°—138°	80°—108°	Klares Destillat, Acetessigester und Benzylchlorid.
20	160°—195°	125°—164°	Therm. steigt rasch.
19,5—18	195°—225°	165°—200°	Monobenzylacetessigester; fast farblos. 21,0 gr.

Der Rückstand im Fraktionnierkolben bildet ein dunkelbraunes Oel, das im Luftbad weiter der fraktionnierten Destillation unterworfen wird, und dabei erhält man bei 18,0—18,5 mm 27 gr. (=22,5%) bei 233—240° übergehender Dibenzylester als gelbes, sehr dickes Oel.

---

[1]) Michael u. Palmer. Americ. Journ. **7**. 70.

[2]) Seesemann. Ber. **6**. 1085. 1873. Ber. **10**. 785. 1877 Ehrlich. Ann. d. Chemie **187**. 24. 1877. Fittig-Christ, Ann. d. Chemie **268**. 123. 1892.

[3]) Bischoff u. Siebert Ann. d. Chemie **239**. 97. 1887. Die Gleichen, Ber. **24**. 1062. 1891.

Diese Reaktion wurde nochmals wiederholt, wobei der aus der ersten Darstellung erhaltene Mono-Ester und die entsprechende Menge Natrium mehr, ebenfalls zur Verwendung gelangten. Das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Oel ergab bei der fraktionnierten Destillation

Druck. mm	Temp. im Oelbad.	Temp. im Kolben.	
13—14	110°—190°	80°—160°	Wenig Vorlauf (Alkohol, Aether, Acetessigester, Benzylchlorid).
12—13	183°—196°	160°—168°	Monobenzylacetessigester, fast farblos 17,0 gr.

und der Kolbenrückstand lieferte bei der Destillation im Luftbade bei

14,0—12 mm u. 165—220°	14,0 gr.	Vorlauf, hauptsächlich Mono-Ester.
12,0 mm u. 223—225°	44,5 gr.	fast farbloser, sehr Konstant übergehendes Di-Ester.
12,0 mm u. 230—240°	noch 4,0 gr.	Nachlauf, jedenfalls unreiner Di-Ester u. Zersetzung.

Der so erhaltene Dibenzylacetessigester wird in der Kälte nicht fest. Durch Auflösen in Ligroin und Stehenlassen erhält man ihn in Form grosser (bis 5 mm lang und breit) schöner Krystalle (Kombination von Octaeder mit Würfel). Ausbeute 36 gr. Schmelzpunkt 57—58°.[1])

Die Verseifung des Esters führte ich folgendermassen aus. 31,5 gr. gut gepulverter Ester werden mit 21 gr. KOH (der doppelten Menge) und ca. 200 cm³ Alkohol 10 Stunden lang gekocht. Man erhält ca. 20 gr. Säure vom Schmelzpunkt 86—87°.

Der Schmelzpunkt der Dibenzylessigsäure beträgt nach Seesemann[2]) und auch nach Merz und Weith[3]) =85°, nach Michael und Palmer[4]) =87°.

---

[1]) Fittig und Christ. Ann. **268**. 123 fanden für den Dibenzylacetessigester SP. = 230—234° bei 12 mm.

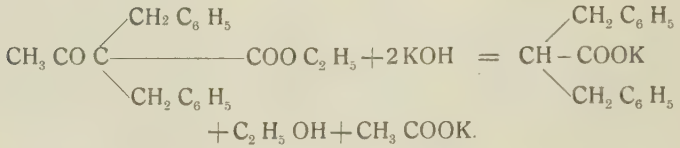
[2]) Seesemann, Ber. **6**. 1085. Ber. **10**. 785. Ehrlich. Ann. **187**. 24.

[3]) Merz u. Weith. Ber. **10**. 759.

[4]) Michael u. Palmer. Americ. Journ. **7**. 70.

Der F. P. der Dibenzylacetessigsäure ist nach Fittig und Christ[1]) =89°.

Wie ich jedoch aus dem Mischschmelzpunkt mit aus dem Malonester dargestellter Dibenzylessigsäure ermitteln konnte, war die von mir erhaltene Säure reine Dibenzylessigsäure. Demnach spaltet sich bei einer Verseifung unter oben genannten Bedingungen auch die Acetylgruppe glatt ab.



2. Mit der Malonsäureestersynthese.

Nach der Anleitung in „Fischer, Darstellung org. Präparate“ stellt man den Monobenzylmalonsäurediäthylester dar, isoliert ihn aber nicht, sondern lässt sogleich darauf noch 7,2 gr. Natrium, 50 cm³ Alkohol und 43 gr. Benzylchlorid einwirken; kocht, zersetzt mit Wasser und äthert das Reaktionsgemisch aus, das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wird der fraktionnierten Destillation unterworfen.

Dabei erhält man

bei 16,5 mm und 150—170° einen farblosen Vorlauf = Monobenzyl-Ester

bei 14—14,5 mm u. 220—235° als gelbliches Oel den Dibenzyl-Ester

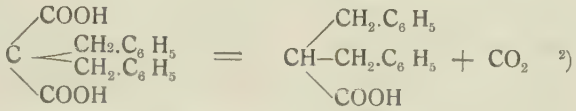
in einer Ausbeute von 20 gr. = 19%, der zur Reinigung nochmals destilliert wurde im Luftbade, S. P. =230—232° bei 21 mm Ausbeute 18 gr.=17%.[2])

Der so erhaltene Dibenzylmalonsäurediäthylester wurde nach der Vorschrift in Beilstein Band II. 1892 verseift. Beim Ansäuern fiel jedoch ein gelbes Oel aus, das nach einigen Tagen zu schönen, langen, braunen Nadeln erstarrte. F. P. = 160° unter Zersetzung. Löst man indessen in Soda und fällt fraktionniert,

[1]) loc. cit.

[2]) Bischoff und Siebert, Ann. **239**. 97 fanden 250° bei 40 mm. Bischoff Ber. **24**. 1062. Thomas Ref. **6**. 88. Lellmann-Schleich. Ber. **20**. 439.

so erhält man zuerst wenig gelbe Schmiere, sodann feste gelbe Brocken und schliesslich in grösserer Menge ein weisses Pulver. Die beiden letzten Ausfällungen werden getrennt im Oelbad langsam erhitzt; dabei beginnen die gelben Brocken schon bei 130—140°, das weisse Pulver bei 150—155° unter Zersetzung zu schmelzen. (Nach den Untersuchungen von L. Seesemann entsteht schon durch das Verseifen eine teilweise Abspaltung von Kohlensäure[1]). Bei 160° tritt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein.



Die so erhaltene Dibenzylessigsäure zeigte den Schmelzpunkt 85°; Ausbeute aus dem Umkrystallisieren aus Alkohol = 5,5 gr. = 7,3%.

Die Gesamtmenge der aus 1. und 2. erhaltenen Säure wird nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, dabei erhält man die Säure in schönen Büscheln von Säulen, die gegen 10 mm lang und von Oktaederflächen begrenzt sind; sie haben eine ganz schwachgelbliche Farbe, werden indessen durch Abstreichen auf Ton schön weiss.

2. Darstellung des Dibenzylessigsäurechlorides.

Die Darstellung dieses Körpers ist schon von Schneidewind[3]) unter Anwendung von Chloroform und Phosphorpentachlorid ausgeführt worden; ich zog es jedoch vor, das Säurechlorid wie üblich mit Phosphortrichlorid und Benzol darzustellen; ich ging dabei von 12 gr. Dibenzylessigsäure aus, die mit 2,5 gr. Phosphortrichlorid 4 Stunden in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Dann dekantierte ich von der phosphorigen Säure ab, entfernte Benzol und unangegriffenes Trichlorid durch schwaches Evacuieren (ca. 60 mm) bei 40 bis 50° und nahm das gebildete Dibenzylessigsäurechlorid wieder in trockenem Benzol auf zur

[1]) Seesemann. Ber. **6**. 1085.
[2]) Bischoff u. Siebert. Ann. **239**. 97.
[3]) Schneidewind. Ber. d. d. chem Gesellsch. **21**. 1328 (1888).

3. Darstellung des Dibenzylessigsäurementhylesters.

Diese Chloridlösung wurde zu einer Benzollösung von 7,5 gr. Menthol und 7,0 gr. Pyridin gegeben, es trat eine mässige Erwärmung ein, dann wurde noch ca. ¼ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und der Ester nach der allgemein angegebenen Methode isoliert. Die Sodaextraktion ergab 2,0 gr. unveränderte Säure. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb der Ester als ein gelbes Oel zurück, das bald zu einer weissen Masse erstarrte, Ausbeute 15,0 gr. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Ester als schön weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 42 bis 43°. Ausbeute = 9,0 gr. = 57%.

Eine qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von phosphorigsaurem Ester und von Chlor.

Der Dibenzylessigsäurementhylester ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; aus Ligroin krystillisiert er in hübschen Säulen.

a. Verbrennung.

0,1033 gr. Substanz gaben 0,3130 gr. CO_2 und 0,0850 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{26}H_{34}O_2$ = 378,24.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,52%	C = 82,65%
H = 9,02%	H = 9,21%

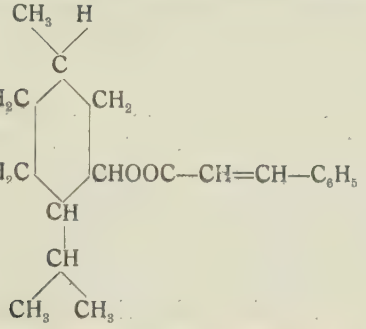
b. Polarisation

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,64
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8924
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = −2,10°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

die spezifische Drehung des Dibenzylessigsäurementhylesters in Benzol $[\alpha]_{D_{20}} = -24{,}41°$.

Zimmtsäurementhylester.



1. **aus synthetischer Zimmtsäure. F. P = 133°** (Kahlbaum)

Dieser Ester ist schon öfters dargestellt worden, so von Tschugaeff[1]), Cohen[2]) und Busolt[3]). Um aber zu untersuchen, ob nicht vielleicht durch die Destillation eine teilweise Racemisierung eintreten könne, habe ich den Körper nochmals dargestellt und ihn ohne Destillation zur optischen Untersuchung gebracht. Die Resultate darüber sind ebenfalls bereits veröffentlicht.[4])

a. Darstellung des Zimmtsäurechlorids.

Diese geschah in der üblichen Weise mit Benzol und Phosphortrichlorid. Das Chlorid ging bei 155—160° Oelbadtemperatur und einem Drucke von 13,0—13,5 mm sehr konstant bei 130—131° über als farbloses Oel, das in der Vorlage zu langen, weissen Nadeln erstarrte. Die Ausbeute war gut. Liebermann[5]) fand für den Siedepunkt 154° bei 25 mm und Busolt[6]) 131° bei 11 mm Druck.

b. Darstellung des Zimmtsäurementhylesters.

Zu einer benzolischen Lösung von 43 gr. Menthol und 25 gr. Pyridin gab man langsam eine Lösung von 45 gr. frisch destilliertem Cinnamoylchlorid in Benzol. Es trat schwache Gelbfärbung, ziemlich starke Erwärmung und starke Abscheidung von Pyridinchlorhydrat ein.

[1]) Tschugaeff. Chem. Centralblatt 1902. II. 1238.
[2]) Cohen. Chem. Soc. 1901. Vol 79. 1308. Centralblatt 1902. I. 195.
[3]) Busolt. Inaug. Diss. Basel 1909.
[4]) Rupe. Ann. d. Chemie **369**. 318. 1909.
[5]) Liebermann. Ber. d. d. chem. Gesellsch. **21**. 3372. 1888.
[6]) Inaug. Diss.

Das Reaktionsgemisch wird nicht gekocht, sondern nur eine Weile lang geschüttelt und über Nacht stehen gelassen und der gebildete Ester wie üblich isoliert. Eine Erwärmung desselben auf ca. 100° während der Dauer der Wasserdampfdestillation war nicht gut zu vermeiden. Besondere Sorgfalt wurde der Extraktion der unveränderten und zurückgebildeten Säure (in der Aetherlösung) mit Soda zugewandt. Dieses wurde so oft wiederholt, bis sich nach dem Ansäuern keine Trübung mehr zeigte. Zur vollkommenen Reinigung wurde sodann der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene ölige Rückstand solange im Oelbad bei 130° evakuiert, bis kein Menthol mehr übersublimierte.

Der so erhaltene Ester bildet ein fast unbewegliches, nahezu farbloses Oel, das auch in starken Kältemischungen nicht fest wurde. Unter gewöhnlichem Druck siedete eine Probe bei 280—290° unter teilweiser Zersetzung. Zur Untersuchung seiner Reinheit wurde eine Probe verbrannt.

a. Verbrennung.

0,1288 gr. Substanz gaben 0,3778 gr. CO_2 und 0,1086 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{19}H_{26}O_2$ = 286.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,60%	C = 80,01%
H = 9,15%	H = 9,44%

Der Ester war also annähernd rein.

b. Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,9340
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8914
α_D bei 20° und in 1 dcm-Rohr = −6,67°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der synthetischen Zimmtsäure in Benzol.

$$[\alpha]_{D_{20}} = -75{,}33°.$$

2. **aus der natürlichen Zimmtsäure. F. P. = 132°** (Kahlbaum).

Nach den Untersuchungen von E. Erlenmeyer jun.[1]) besteht die synthetische Zimmtsäure aus zwei Komponenten, einer sog. „Heterozimmtsäure“ und einer „Storaxzimmtsäure“.

Letztere wird schon seit längerer Zeit von der Firma C. A. F. Kahlbaum im Handel geführt als natürliche oder Storax-zimmtsäure. Sie wird erhalten aus dem Storax durch Verseifen. Tatsächlich zeigt sie andere Krystallformen als die gewöhnliche, d. h. die synthetische Zimmtsäure; sie wurde, bevor das Chlorid daraus dargestellt wurde, einmal aus Benzol umkrystallisiert[2]).

a. Darstellung des Storaxzimmtsäurechlorides.

Die Darstellung dieses Körpers führte ich nach der allgemein angewandten Methode aus. Bei der ersten fraktionnierten Destillation erhielt ich das Chlorid in guter Ausbeute. Es ging bei 13,5 mm und 129—130° sehr konstant über und erstarrte in der Vorlage zu einer fast farblosen Krystallmasse.

Chlorid der Storaxzimmtsäure	Chlorid des synthet. Zimmtsäure
Druck 13,5 mm S. P. 129—130° [3])	Druck 13,0—13,5 mm S. P. 130—131°
	„ 11,0 mm „ 131° [4])
	„ 25 mm „ 154° [5])

b. Darstellung des Storaxzimmtsäurementhylesters.

Die Veresterung erfolgte in der ganz gleichen Weise wie beim Ester der synthetischen Säure (15,5 gr. Chlorid + 25 ccm Benzol, 15,0 gr. Menthol + 12 gr. Pyridin + 40 ccm Benzol). Nach der Vereinigung wurde indessen noch ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Weiter wurde die Isolierung des Esters ganz gleich vorgenommen, zur Reinigung wurde er im Oelbade bei 112—113° und 12—13 mm Druck ca. ¾ Stunden lang erwärmt; Menthol war gar keines zugegen.

[1]) Erlenmeyer jun. Ber. d. d. chem. Gesellschaft **42**. 502. 1909.
[2]) Rupe. Ann. d. Chemie **369**. 319. 1909.
[3]) Siehe Seite 35 dieser Diss.
[4]) Busolt. Inaug. Diss. 1909. pag. 74.
[5]) Liebermann. Ber. d. d. chem. Gesell. **21**. 3372. 1888.

Auch dieser Ester ist ein sehr dickes, fast farbloses Oel, das ebenfalls in Kältemischungen nicht fest wird; er gelangte ebenfalls undestilliert zur

a. Polarisation

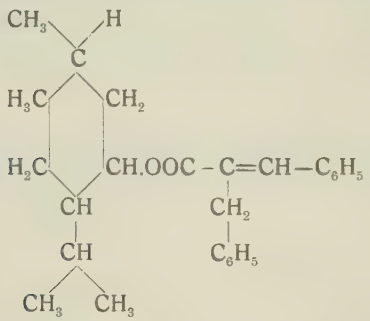
Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,9011
Spezifisches Gewicht dieser Lösnng bei 20,0° = d = 0,8916
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = — 6,79°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

die spezifische Drehung des Menthylesters der Storaxzimmtsäure in Benzol

$$[\alpha]_{D_{20}} = -76{,}95^{\circ}.$$

α-Benzylzimmtsäurementhylester.



a. Darstellung der α-Benzylzimmtsäure.

Diese Säure kann nach zwei Methoden dargestellt werden.

1. Durch Erhitzen von Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali auf 160°.[1])
2. Nach der Perkinschen Reaktion aus Benzaldehyd, hydrozimmtsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid von Ogliaro.[2])

Ich versuchte die Darstellung der Säure nach der letzteren Vorschrift; jedoch mit unbefriedigendem Erfolge. Bei allen fol-

[1]) Michael und Palmer. Americ. Journ. 7. 69.
[2]) Ogliaro. Gazetta chimica italiana. XX. vol XX. 1890.

genden Versuchen wurden frisch destillierter Benzaldehyd, frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und staubfeines, längere Zeit bei 120° getrocknetes Natriumhydrocinnamat verwendet.

20 gr. hydrozimmtsaures Natrium, 13 gr. Benzaldehyd und 35 gr. Essigsäureanhydrid werden 12 Stunden lang auf 140° erwärmt, dann das Reaktionsgemisch verdünnt, sodaalkalisch gemacht, der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen, die ausgefällte Säure öfters mit Wasser ausgekocht; es bleibt zum Schlusse eine gelbe Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert 5 gr. Säure vom Schmelzpunkt 156° in einer Ausbeute von 16,6% ergibt; aus den wässrigen Auskochungen schied sich beim Erkalten nicht Hydrozimmtsäure, sondern Zimmtsäure aus. F. P. = 131°, 132°. Aus Petroläther 133°; Mischschmelzpunkt mit reiner Zimmtsäure 133° (Versuch I).

Eine Verbesserung der Methode von Ogliaro hat B. Schmid [3]) veröffentlicht.

Darnach wird das Reaktionsgemisch **direkt** durch Auskochen mit Wasserdampf behandelt und Schmid will die Säure in guter Ausbeute erhalten haben. Nach dieser Vorschrift erhielt ich:

Versuch II. 24 gr. Natriumsalz + 25 gr. Anhydrid + 15 gr. Benzaldehyd 6 Stunden bei 160° gehalten. Das rotbraune Reaktionsprodukt wird nach zweimaligem Waschen mit kaltem Wasser und Dekantieren 8 mal mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Auskochungen erhält man weisse krystall. Niederschläge

aus	Auskochung	1+2	F. P. = 124—130°
„	„	5+6	F. P. = 100—110°
„	„	7+8	F. P. = 110—115°

Nach diesen 8 Auskochungen hat sich das rote Oel in einen braunroten Kuchen verwandelt, der nun auch in der Wärme kaum mehr weich wird. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man 3,5 gr. α-Benzylzimmtsäure F. P. = 156—157° in Form von rötlichen Krystallen. Die schwache Rotfärbung lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren und Kochen mit Tierkohle nicht entfernen. Ausbeute = 10,5%.

Versuch III. Man lässt die Reaktion diesmal bei nur 150°

[3]) B. Schmid. Journal für praktische Chemie. 62 [2] 545.

vor sich gehen (Dauer 6½ Stunden), wegen der Annahme, die höhere Temperatur habe sich nicht bewährt (zu viele Schmieren). Aus 28 gr. hydrozimmtsaurem Natron erhält man aber nur 2,0 gr. Säure, F. P. = 157°, fast farblose Krystalle, Ausbeute = 5,1%.

Versuch IV. Die Synthese wird insofern modifiziert, als man etwas mehr Benzaldehyd nimmt als berechnet ist, um eine bessere Mischung herbeizuführen. Man erhält wieder 8 Stunden bei 160°. Beim Ausfällen der Säure jedoch verfährt man folgendermassen. Das Filtrat wird mit nur wenig verdünnter Salzsäure versetzt und von dem dadurch entstandenen Niederschlag, hauptsächlich gelbe Schmieren abfiltriert. Dieses Filtrat wird nun durch Salzsäure fraktionniert (2 Fraktionen) gefällt; die erste Fraktion ergibt nach viermaligem Auskochen mit je 300 cm^3 Wasser einen festen Rückstand, der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Nädelchen liefert, die bei 158—159° schmelzen. Ausbeute: aus 40 gr. hydrozimmtsaurem Natrium = 7,0 gr. Säure = 13,0%. Aus der zweiten Fraktion liessen sich nur noch 0,2 gr. α-Benzylzimmtsäure herausarbeiten.

Versuch V. Verfahren gleich wie bei Versuch IV. Ausbeute 14,2%.

Wie sich schon aus diesen 5 Versuchen ergibt, war die Bildung der α-Benzylzimmtsäure noch von einer Nebenreaktion begleitet. Man kann annehmen, dass Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur auf das hydrozimmtsaure Natrium einwirkt und Natriumacetat entsteht, das dann mit dem Benzaldehyd die Zimmtsäure bildet.

Deshalb wurde versucht, anstatt Essigsäureanhydrid das Anhydrid der Hydrozimmtsäure zur Reaktion zu verwenden.

Darstellung des Hydrozimmtsäureanhydrids.

1. Aus dem Salz der Säure und dem Säurechlorid.

Es wurde Hydrozimmtsäurechlorid dargestellt, dasselbe ging bei 13 mm und 114—115° konstant über.[1]) 8 gr. davon wurden mit Benzol (trocken) und 8 gr. trockenem hydrozimmtsaurem

[1]) G. Metz. Inaug. Diss. Basel 1902 fand für 13 mm 117—119°.

Natrium zusammengebracht, es trat eine kleine Erwärmung ein und man erhielt 1—2 Stunden bei ziemlich lebhaftem Sieden. Nach dem Verdampfen versuchte man den Rückstand zu destillieren. Dabei erhielt man bei 210—230° Oelbadtemperatur und 170 bis 190° und 17 mm Druck ein gelbes, dickes Oel, das z. T. über Nacht zu langen, farblosen Krystallen erstarrte, daneben blieb aber noch eine dicke gelbe Mutterlauge, die in der Kältemischung ebenfalls fest wurde. Diese wurde auf Ton abgestrichen. F. P. = 43—44°, während die ersteren Krystalle bei 46 bis 48° schmolzen.

Es schien demnach ein Gemisch von Anhydrid und Säure vorzuliegen und es wurde versucht, das Hydrozimmtsäureanhydrid auf die gleiche Weise darzustellen wie Liebermann[1]) das das Anhydrid der Zimmtsäure erhalten hatte.

2. 12 gr. Hydrozimmtsäure wurden mit 36 gr. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 4 Stunden lang gekocht, es trat sehr bald klare Lösung ein. Das Reaktionsprodukt wurde der fraktionnierten Destillation unterworfen, dabei erhielt man neben verschiedenen andern Fraktionen ein bei 27 mm und 221° konstant übergehendes, fast farbloses Oel, das aber in der Kältemischung nicht erstarrte. Man nahm an, dass dies wohl das gesuchte Anhydrid sei. Um es von beigemengter Hydrozimmtsäure vollständig zu befreien, wurde es mit kalter, mässig konzentrierter Natriumbicarbonatlösung, Eisstückchen und Aether gut durchgeschüttelt und der ätherische Auszug mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, das nach ca. einer Woche zu gelben Krystallen erstarrte, die nach dem Abstreichen auf Ton bei ca. 45—47° schmolzen. Ausbeute = 5,0 gr.

Mit reiner Hydrozimmtsäure gemischt, erhielt man einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. ca. 36—39° und 34—37°. Es waren grosse gelbe Krystallbrocken, die aber allmählich zerfielen. Man erhielt von dem Präparate nach 2 Jahren (die Flasche war gut zugeschlossen), sehr viel kleine weisse Krystalle, F. P. = 46°. Eine Verbrennung des Körpers wurde nicht ausgeführt.

Versuch VI. Damit wurde nun die Bildung von α-Benzyl-

[1]) Liebermann. Ber. **21**. 3372. 1888.

zimmtsäure versucht, anstatt mit Essigsäureanhydrid. Man erhitzte die berechneten Mengen (von Benzaldehyd die doppelte Menge) 6—7 Stunden lang auf 175°; um eine Oxydation tunlichst zu vermeiden, leitete man während der Reaktion trockenen Wasserstoff durch das Gemisch. Nach dem Erkalten erhielt man einen hellbraunen Kuchen, der bei Zusatz von warmem Wasser sich klar auflöste. Dieser wurde zweimal mit Sodalösung und Aether ausgeschüttelt zur Entfernung des Benzaldehydes und aus dem wässerigen Teile die letzten Spuren von Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, es fiel ein braunes Oel aus; das durch Auskochen mit Wasser nicht etwa fest wurde, sondern vollkommen verschwand; aus den wässerigen Auskochungen erhielt man die etwas verunreinigte Hydrozimmtsäure zurück. F. P. = 43°.

Ich beschloss deshalb, die Säure wieder nach den früheren Versuchen darzustellen.

Versuch VII. Ausgeführt wie Versuch V. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden auf 160° erwärmt. Aus 61 gr. hydrozimmtsaurem Natrium erhielt man 18,5 gr. Säure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. F. P. = 157—158°, fast farblos. Ausbeute = 20,1%.

Löste man diese Säure in wenig Soda in der Wärme und kühlte ab, so krystallisierte das Natriumsalz in schönen weissen Nadelbüscheln aus, die durch Abnutschen und Waschen mit Eiswasser isoliert und gereinigt wurden. Demnach ist das Natriumsalz der α-Benzylzimmtsäure ziemlich schwer löslich in Wasser (entgegen der Angabe von Michael[1]). Diese Nadeln, die man in einer Länge von mehreren Centimetern erhielt scheinen Krystallwasser zu enthalten, denn beim Erwärmen auf dem Wasserbade zerfliessen sie und geben schliesslich ein weisses, krystallinisches Pulver.

Ich benützte diese Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes bei folgenden Versuchen, ausserdem probierte ich, ob durch niedrigere Temperatur, dafür aber längere Reaktionsdauer die Ausbeute nicht verbessert werden konnte.

[1]) Michael u. Palmer. American. Journ. 7. 70.

Versuch VIII. 58 gr. Na-salz, 70 gr. Anhydrid und 60 gr. Aldehyd werden 70 Stunden bei 120° gehalten (Thermoregulator!) und darüber langsam Leuchtgas geleitet, das vorher konzentrierte Schwefelsäure passiert hatte. Schon nach ca. 45 Stunden war alles klar gelöst. Nach der Wasserdampfdestillation wurde abfiltriert, das beim Erkalten sich ausscheidende Natriumsalz abgenutscht und das Filtrat in 3 Fraktionen gefällt.

1. Fraktion

   wurde fünfmal ausgekocht, im ganzen mit 1,2 l Wasser. Aus den heissen Lösungen krystallisierten 10,0 gr. Säure. F. P. = 128—131°.

2. Fraktion

   wurde viermal ausgekocht im ganzen mit 0,8 l Wasser. Aus den heissen Lösungen krystallisierten 11,0 gr. Säure. F. P. = 85—100°. Der Rückstand betrug 12,5 gr. F. P. = 129—131°.

3. Fraktion

   betrug kaum einige Gramm und wurde nicht mehr ausgekocht.

Das Natriumsalz (siehe oben) wurde in wenig Wasser suspendiert und die Säure ausgefällt; dazu kam der Rückstand von den Auskochungen der ersten Fraktion. Man krystallisierte aus verdünntem Alkohol um und erhielt die Säure in Form gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 157 bis 158°. Ausbeute = 22,5 gr. = 28,3%; durch Abstreichen auf Ton wurden sie weiss.

Zwei weitere Versuche IX und X ergaben bei einer Reaktionsdauer von 72 Stunden (116 gr. Natriumsalz, überleiten von trockener Kohlensäure) eine Ausbeute von 24,4% und bei einer Reaktionsdauer von 89 Stunden (75 gr. Natriumsalz und Ueberleiten von Kohlensäure) eine Ausbeute von 24,8%.

Versuch XI. 20 gr. Natriumsalz und 23 gr. Benzaldehyd wurden auf 160° erwärmt und im Verlaufe von ca. 1¾ Stunden 38 gr. Essigsäureanhydrid zutropfen gelassen und dann mit Wasser zersetzt und wie üblich weiterbehandelt. Die Ausbeute betrug indessen nur 1—2 gr. an α-Benzylzimmtsäure.

Résumé. Für die Darstellung der α-Benzylzimmtsäure muss man frischdestillierten Benzaldehyd und frischdestilliertes Essigsäureanhydrid verwenden; das hydrozimmtsaure Natrium ist vorher einige Tage lang bei 120° zu trocknen. Von den ausgeführten Versuchen hat sich Versuch VIII am besten bewährt.

Neben der Bildung von α-Benzylzimmtsäure bildet sich in mehr oder weniger starkem Masse Zimmtsäure, wie aus den Ausscheidungen der wässerigen Auskochungen der Reaktionsgemische hervorgeht.

Durch Titration dieser Säuregemische (Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure und sehr wenig Benzöesäure) mit 0,64%iger Permanganatlösung in der Kälte und Einleiten von Kohlensäure [1]) fand man in 3 Versuchen den Gehalt an Zimmtsäure zu 79,8%, 87,5% und 89,0%.

b. Darstellung des α-Benzylzimmtsäurechlorids.

Man erwärmt wie üblich die entsprechenden Mengen Säure und Phosphortrichlorid in Benzol 4—5 Stunden am Rückflusskühler, sodann wird von der phosphorigen Säure abdekantiert und durch Evakuieren bei Wasserbadtemperatur Benzol und überschüssiges Trichlorid entfernt. Das Säurechlorid hinterbleibt als ein gelbes, sehr dickes Oel, das sehr schwach riecht (ähnlich dem Zimmtsäurechlorid). Es ist gegen Wasser ziemlich widerstandsfähig, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

3,8 gr. Säure werden in das Chlorid verwandelt; und ohne das überschüssige Phosphortrichlorid zu entfernen, 50 cm^3 kaltes Wasser hinzugegeben, es findet starke Erwärmung und Bildung von Salzsäuregas statt. (Aus dem Phosphortrichlorid.) Das Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers das restierende gelbe Oel durch einstündiges Evakuieren bei 100° von Aether und Benzol befreit. Gewicht des zurückgewonnenen α-Benzylzimmtsäurechlorides = 3,8 gr. (Berechnete Menge wäre = 3,9 gr. Säurechlorid.) Dieses wird nun mit Wasser vermischt auf ein kochendes Wasserbad gestellt, doch tritt während einer Stunde keinerlei Umsetzung ein. Erst durch direktes Kochen mit starker Sodalösung gelingt es zur

[1]) Damit die Lösung immer sodaalkalisch blieb.

Säure zurück zu gelangen. Man erhält 3,5 gr. Säure zurück = 89%. Ueber die Einwirkung des Säurechlorides auf Menthol, Pyridin und Methylalkohol siehe weiter unten!

c. Darstellung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters.

Der Ester wurde nach der bereits angegebenen Methode dargestellt in 4 Portionen und wie üblich isoliert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel das durch Evakuieren und Stehenlassen im Exikator im Eisschrank zu einer gelblichen, harten Masse erstarrte.

	Ausgangsmenge der Säure.	Aus dem Sodaextrakt zurückgewonnene Säure.
I.	11 gr.	0,65 gr.
II.	12 gr.	2,00 gr.
III.	21 gr.	1,20 gr.
IV.	25 gr.	1,80 gr.

	fester Körper, erhalten nach Verdampfung des Aethers.	Prozent. Theorie.
I.	8 gr.	58%
II.	9 gr.	50%
III.	22 gr.	75%
IV.	26 gr.	74%

Es wurde versucht, den so erhaltenen festen Rückstand aus Alkohol umzukrystallisieren. Dabei erhielt man neben einer gelben Mutterlauge schöne weisse Nädelchen, die jedoch keinen genauen Schmelzpunkt zeigten, indem sie nämlich bei ca. 60° anfingen zu schmelzen, aber erst bei ca. 110° wurde die Schmelze vollkommen klar. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde dieser weite Schmelzpunkt nur wenig verändert. Eine Polarisation dieses Körpers (nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol) ergab folgende Werte

Prozentgehalt der Benzollösung 10,02
Spez. Gew. dieser Lösung bei 20,0° 0,8915
Dreh. dieser Lösung bei 20° im 1 dcm Rohr —7,27°
Daraus berechnet $[\alpha]_{D_{20}} = -81{,}44°$.

Durch Behandeln dieser Substanz mit Petroläther gelang es jedoch, sie in 2 Körper zu trennen und man erhielt so durch

zweimaliges Umkrystallisieren resp. Lösen in Ligroin und versetzen mit Petroläther einen schwer löslichen Körper in Form von kleinen Kryställchen vom F. P. 109° und einen leichter löslichen, ebenfalls krystallinischen vom F. P. = 64—65°.

Die Polarisationen ergaben folgende Werte (in Benzol)

Körper	F. P.	p	$d_{20,0}$	$\alpha_{D_{20}}$	$[\alpha]_{D_{20}}$
I	109°	3,99	0,8877	— 0,13°	—3,61°
II	64—65°	8,99	0,8927	—11,00	—136,99

Es lagen also zwei Körper vor, wovon der eine sehr stark optisch-aktiv war, der andere hingegen nur sehr schwach, am Ende auch inaktiv, die schwache Drehung konnte man sich durch eine kleine Verunreinigung durch den stark drehenden Körper II erklären.

Die Trennung mit Ligroin wurde nun mit grösseren Mengen wiederholt.

26 gr. des fraglichen Gemisches (I + II) wurden zwei Tage lang bei Zimmertemperatur mit 120 ccm Ligroin (S. P. 40—70°) digeriert, sodann abgenutscht und mit wenig Ligroin nachgewaschen. (Rückstand weiss, Filtrat gelb.)

Der so erhaltene Rückstand wog 5,9 gr. und schmolz bei 103—105°. Aus dem Filtrate erhielt man nach dem Verdunsten des Ligroins 18,5 gr. F. P. = 58—60°.

Diese Trennung wurde noch zweimal ausgeführt.

Aus 9,0 gr erhielt man 2,0 gr. vom F. P. = 103—106° u. 5,9 gr. u. F. P. 58—62°

Aus 22,0 gr. erhielt man 3,4 gr. vom F. P. = 105—106° u. 14,7 gr. u. F. P. ca. 60°.

Man erhält demnach stets bedeutend mehr vom niedriger schmelzenden Körper (von 65,5—71,1%).

Dieser niedrigerschmelzende Körper wurde aus Aethylalkohol umkrystallisiert, beim dritten Male krystallisierten schöne, lange, weisse Nadeln aus von konstantem Schmelzpunkte = 64 bis 65°.

Um festzustellen, ob dies der gesuchte Menthylester sei, wurden eine Verbrennung und eine Verseifung ausgeführt.

a. Verseifung. 6,2 gr. reiner Körper (F. P.=64—65°) wurden mit einem Reagenzglas methylalkoholischem Kali (1 : 2) und einem Reagensglas Aethylalkohol $^5/_4$ Stunden lang gekocht, sodann sodaalkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft, dabei schied sich Menthol aus. Man dampfte ziemlich stark ein, filtrierte dann in einen Scheidetrichter und entfernte (durch Ausschütteln mit Aether) viermal, (zuerst mit 50 ccm Aether, dann dreimal mit je 40 ccm) das Menthol; dampfte wieder auf dem Wasserbade ein, und schüttelte nochmals mit 50 ccm Aether durch und dampfte wieder stark ein auf dem Wasserbade, filtrierte und fällte die Säure aus, die scharf abgenutscht und ein paarmal mit Wasser nachgewaschen wurde. Die auf diese Weise erhaltene α-Benzylzimmtsäure konnte man als vollkommen mentholfrei betrachten; man erhielt sie in einer Ausbeute von ca. 3,5 gr. (= 85% der Theorie) F. P. = 157—158°.

b. Verbrennung. (des Menthylesters.)

1. 0,1208 gr. Substanz gaben 0,3659 gr. CO_2 u. 0,0940 gr. H_2O.
2. 0,1293 gr. Substanz gaben 0,3923 gr. CO_2 u. 0,0933 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{26}H_{32}O_2$ = 376.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 82,92%	C = 82,62%	82,75%
H = 8,57%	H = 8,71%	8,55%

Wie somit aus der Verseifung und der Verbrennung hervorgeht, liegt hier tatsächlich der Menthylester der α-Benzylzimmtsäure vor.

c. Polarisation. (I)

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,9220
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8925
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = $-12,79_5°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

die spezifische Drehung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters in Benzol.

$$[\alpha]_{D_{20}} = -144{,}49°.$$

Zur Bestätigung dieser ausserordentlich hohen Drehung

wurde nochmals eine neue Portion Ester dargestellt und wie oben angegeben durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. F. P. = 64—65°, dieser wurde ebenfalls polarisiert.

c. Polarisation (II)

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,6489
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8928
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = — 12,48°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D\,20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

die spezifische Drehung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters in Benzol

$$[\alpha]_{D\,20} = -\mathbf{144{,}86}^\circ$$

Diese Drehung deckt sich fast mit der ersten. Es musste nun aber noch untersucht werden, ob nicht am Ende die Säure optisch aktiv geworden war, um sicher zu sein, dass diese hohe Drehung nur dem Ester zukommt.

Untersuchung der α-Benzylzimmtsäure aus dem Ester.

Von der aus obiger Verseifung (pag. 47) erhaltenen Säure wurden ca. 0,6 gr. im Exikator scharf getrocknet; sodann in 10,0 gr. Aceton [1]) gelöst und damit eine approximative Polarisation ausgeführt (also in ca. 5,6%iger Lösung).

Man fand $\alpha_D = +0{,}07^\circ$

Der Rest der Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert und damit eine genaue Polarisation ausgeführt.

a. Polarisation

Prozentgehalt der Acetonlösung = p = 4,8509
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8103
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = + 0,018°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \,.\, 100}{p \,.\, d \,.\, 1}$

die spezifische Drehung der α-Benzylzimmtsäure aus dem Ester in Aceton.

$$[\alpha]_D = +\mathbf{0{,}46}^\circ$$

[1]) Infolge ihrer schweren Löslichkeit gelingt es nicht, die Säure in Benzol zu polarisieren.

Diese auffallende Tatsache einer Drehung und dazu noch einer Rechtsdrehung der Säure, veranlasste mich, noch weitere Portionen von Estern verschiedener Darstellung zu verseifen und die erhaltenen Säuren möglichst bald zur Polarisation zu bringen. Grosse Sorgfalt wurde dabei jedesmal der völligen Entfernung von Menthol und eventueller, ebenfalls mit Aether entfernbarer Nebenprodukte, zugewandt. Ich verfuhr dabei wie bei der oben angegebenen Verseifung.

Dabei fand ich

a. die verseifte Säure war aus Alkohol umkrystallisiert worden; approximative Polarisation in ca. 4%iger Acetonlösung =

$$\alpha_D = +0{,}015^0$$

b. die verseifte Säure war aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden; approximative Polarisation in ca. 5%iger Acetonlösung $\alpha_D = +0{,}23^0$

c. die verseifte Säure war aus Alkohol umkrystallisiert worden; approximative Polarisation des Ammoniumsalzes in ca. 5%-iger wässeriger Lösung

$$\alpha_D = \pm 0{,}00^0$$

Wie bei den Polarisationen bemerkt werden konnte, nahm die Drehung während des Beobachtens merklich ab.

Es frug sich nun, ob die Aktivität der Säure durch das Verestern hervorgerufen wird, (Beimengung einer Verunreinigung) oder ob schon die Säure direkt nach der Synthese die Polarisationsebene ablenkt.

Das Natriumsalz der α-Benzylzimmtsäure wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert und die Säure daraus als schön weisses Pulver ausgefällt, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhielt so die α-Benzylzimmtsäure in Form von sehr schönen weissen Nadeln. Diese zeigten bei einer approximativen Polarisation in 5%iger Acetonlösung einen Ablenkungswinkel

$$\alpha_D = +0{,}04^0$$

Ich versuchte nun, ob ich nicht durch fraktionniertes Ausfällen der Säure aus der Lösung ihres Natriumsalzes verschiedene Ausfällungen erhalten konnte.

12,0 gr. reine Säure werden in der Hitze in verdünnter Sodalösung aufgelöst, filtriert, nachgewaschen und mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator genau neutralisiert. Hierauf fällt man mit 6,9 cm^3 einer 2,64%igen Salzsäurelösung, nutscht ab, wäscht nach, fällt im Filtrat wieder und so fort. Beim zehnten Male tritt nur noch ein ganz schwacher Niederschlag auf und beim elften Male vollends entsteht nicht einmal mehr eine Trübung.

Die Niederschläge wurden einzeln im Dampftrockenschrank getrocknet, doch gelingt es nur schwer, alle Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wurden die Schmelzpunkte bestimmt. (Im Aussehen unterschieden sich die Ausfällungen gar nicht von einander.)

1. Fraktion = 155,0—156,5°
2. „ = 155,0—156,5°
3. „ = 155,0—157,0°
4. Fraktion = 155,0—157,0°
5. „ = 155,0—157,0°
6. „ = 155,0—157,0°
7. Fraktion = 155,0—157,0°
8. „ = 155,0—157,0°
9. „ = 156,0—158,0°

Es gelingt, wie schon bemerkt, kaum, die aus Wasser gefällte Säure (ohne aus Alkohol umzukrystallisieren) so zu trocknen, dass ihr der Schmelzpunkt 157—158° zukommt, und zwar gilt dies auch für die aus dem reinen Natriumsalz gefällte Säure. Von diesen zehn Fraktionen wurden die erste, die fünfte und die neunte nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. =

1. Fraktion = 157—158°
5. Fraktion = 157—158°
9. Fraktion = 157—158°.

Man muss nun annehmen, dass durch die Synthese der α-Benzylzimmtsäure eine kleine Beimengung eines optisch-aktiven, rechts-drehenden Körpers entstanden ist, die auch durch Umkrystallisieren sich nicht entfernen lässt und die womöglich die Drehung des Menthylesters noch um einen ganz kleinen Betrag verringert. Ueber einige weitere Derivate der α-Benzylzimmtsäure Seite 56 und 57.

Man muss nun aus obiger Untersuchung der Säure annehmen, dass der Menthylester tatsächlich eine solche hohe Drehung hat; ja, dass diese eher noch etwas grösser wäre, (da ja die Säure schwach rechts dreht) für den absolut reinen Ester.

Untersuchung des Körpers vom Schmelzpunkt ca. 109°

der neben dem α-Benzylzimmtsäurementhylester entsteht.

Dieser Körper wird aus Alkohol umkrystallisiert; er ist darin ziemlich schwer löslich und krystallisiert in schönen, farblosen Säulen. F. P. = 108—109°. Die Mutterlauge ist schwach gelblich gefärbt; durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man einen konstanten Schmelzpunkt von 107—108,5°.

1. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Aether, desgleichen in Ligroin (daher zur Isolierung benützt), er wurde auch aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert und zeigte den nämlichen Schmelzpunkt.

2. Man erhielt ihn auch in kleinen Mengen beim Ausschütteln der ätherischen Lösung nach der Esterifikation mit Soda, (um die unveränderte Säure zu entfernen); er schied sich als weisse, pulverige Masse, unlöslich in der Sodalösung und unlöslich im Aetherextrakt, ab und zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 107—108°.

3. Eine Probe wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schmelze auf Phosphorsäure mit Ammonmolybdat einerseits und Magnesiamixtur andererseits geprüft. Es entstand kein Niederschlag. Desgleichen fiel eine Prüfung auf Halogen negativ aus. Die Untersuchung auf Anwesenheit von Stickstoff mit der Natriumschmelze und Prüfung auf Berlinerblau wurde zweimal ausgeführt und ergab beidemale die völlige Abwesenheit von Stickstoff.

4. 3 gr. wurden mit ½ Reagensglas Alkohol und ½ Reagensglas methylalkoholischem Kali (1 : 2) ½ Stunde gekocht, es ging alles in Lösung, doch trat kein Mentholgeruch auf und durch Ansäuern lies sich der Körper wieder unverändert zurückgewinnen.

5. Eine Probe wurde in der Silberschale der Kalischmelze unterworfen; es trat ebenfalls kein Mentholgeruch auf; bei starkem Erhitzen jedoch konnte man nach Styrol riechende Dämpfe bemerken.

6. Durch Kochen in konzentrierter Sodalösung und stark verdünnten Alkalien wurde der Körper nicht gelöst und nicht

verändert, hingegen trat bei langem Kochen mit konzentrierten Laugen eine allmählich fortschreitende Rückbildung zur α-Benzylzimmtsäure ein.

7. In Eisessig gelöst wirkte der Körper stark reduzierend auf Permanganat.

8. 1,8 gr. Substanz wurden am Rückflusskühler mit 1 Reagensglas absolutem Aethylalkohol und ca. 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch liessen sich herausarbeiten

a. unveränderter Körper F.-P. 106—107°
b. α-Benzylzimmtsäure F. P. 157—158° durch Misch. F. P. identifiziert.
c. ein gelbes Oel (durch Aetherextraktion), das fest wurde und bei 37—38° schmolz.

Eine Probe wurde mit Semicarbazid-Chlorhydrat, Alkohol und Essigsäure erwärmt (um auf Keton zu prüfen), dabei entstand ein Niederschlag. F. P. 157—158°, doch war dies kein Semicarbazon, sondern wie aus dem Mischschmelzpunkt mit reiner α-Benzylzimmtsäure hervorging, nur diese Säure.

10. Es wurden 3 Proben angesetzt; je 0,1 gr. wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, dann die erste Probe mit einigen Tropfen Essigsäure, die zweite mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und die dritte mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und alle ca. 2 Stunden auf ca. 80° erwärmt, und erkalten und auskrystallisieren gelassen. Die beiden ersten Ausscheidungen erwiesen sich als unveränderter Körper (F. P. = 106—108°), die dritte als α-Benzylzimmtsäure.

Aus obigen zehn Versuchen musste nun angenommen werden, dass es sich um kein Keton handelte, sondern um das Anhydrid, das wohl durch Einwirkung von Säurechlorid auf Pyridin entstanden war. Dafür sprachen 1. eine neue Darstellung des Zimmtsäureanhydrids von Wedekind.[1])

2. die leichte Rückverwandlung in die Säure
3. die starke Reduktion des Permanganats (weil zwei Doppelbindungen enthaltend).

[1]) Wedekind. Ber. d. d. chem. Gesell. **34.** 2070 (1901).

Dagegen sprachen jedoch

1. der niedrige Schmelzpunkt gegenüber dem der Säure;
2. das passive Verhalten gegen siedenden Alkohol beim Umkrystallisieren;
3. die Beständigkeit gegen Sodalösung und mässigverdünnte Alkalien.

Jedenfalls aber war es kein Menthylester.

Eine Verbrennung und eine Bestimmung des Molekulargewichtes wurden deshalb ausgeführt.

Verbrennung (des 2 mal aus Ligroin umkrystallisierten Körpers).

1. 0,2063 gr. Substanz gaben 0,6324 gr. CO_2 und 0,1072 gr. H_2O.
2. 0,1739 gr. Substanz gaben 0,5322 gr. CO_2 und 0,0969 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{32}H_{26}O_3$ (Anhydrid) = 458,2.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 83,80%	C = 83,61%	83,48%
H = 5,72%	H = 5,81%	6,22%

Bestimmung des Molekulargewichtes.

Diese wurde ausgeführt nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode mit dem Apparate von Beckmann.

1. Gefrierpunkte von reinem Benzol:

2,985; 2,984; 2,986. Mittel = 2,985

Abgewogene Menge Anhydrid = p = 0,3582 gr.
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 12,5710 gr.

Gefrierpunkte der Lösung:

2,645; 2,643; 2,643. Mittel = 2,6436.
Depression = Δ = 0,3414.

2. Gefrierpunkte von reinem Benzol:

3,002; 3,003; 3,004. Mittel = 3,003.

Abgewogene Menge Anhydrid = p = 0,3604 gr.
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 12,5935 gr.

Gefrierpunkte der Lösung:

2,675; 2,676; 2,674. Mittel = 2,675.
Depression = Δ = 0,3280.

Daraus berechnet das Molekulargewicht nach der Formel

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot p}{L \cdot \Delta}$$

Berechnet:	Gefunden;
458,2	1. 425,6 2. 445,0.

Zur Bestätigung, dass wirklich das Anhydrid vorlag wurden ferner noch eine Anzahl Reaktionen und Umsetzungen ausgeführt.

1. 1,5 gr. Anhydrid wurden in heissem Alkohol gelöst, dazu ¾ Reagensglas methylalkoholisches Kali (1:2) gegeben und 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann sodaalkalisch gemacht, der Alkohol durch gehöriges Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt und die Säure ausgefällt, abgenutscht und getrocknet. Ausbeute = 1,55 gr. (= fast 100% Theorie). F. P. = 156—157°, aus Alkohol = 157—158°.

2. 1,5 gr. Anhydrid wurden in heissem Alkohol gelöst, dazu 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure gegeben und 20 Minuten lang gekocht; dann sodaalkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft; dabei schied sich etwas gelbes Oel ab, das durch zweimaliges Ausäthern entfernt wurde. Aus dem wässerigen Teil erhielt man durch Ansäuern (nachdem der Aether durch nochmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt worden war) die Säure zurück. F. P. = 157—158°, Ausbeute = 1,10 gr. Aus der Aetherextraktion gewann man 0,45 gr. eines gelben Oeles (wie weiter unten bewiesen wird, ist dies der Aethylester der α-Benzylzimmtsäure).

3. 2,9 gr. Anhydrid wurden mit 25 gr. Methylalkohol im Einschmelzrohre 2 Stunden lang auf 120—130° erwärmt (beim Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden). Der Alkohol wurde abdestilliert und man vermischte den Rückstand mit etwas Benzol und Ligroin; es entstund eine dicke, weisse Emulsion, von der abfiltriert wurde. Der Rückstand auf dem Filter wurde zuerst mit Ligroin, dann mit heisser Sodalösung nachgewaschen, schliesslich noch mit Wasser und scharf getrocknet; er erwies sich als unreines, unverändertes Anhydrid; F.-P. 106—107°, Ausbeute = 0,15 gr.

Das Filtrat wurde gut mit Sodalösung durchgeschüttelt und dann getrennt, dabei erhielt man aus der Sodalösung beim Ansäuern 1,2 gr. α-Benzylzimmtsäure.

Die Benzol-Ligroinlösung wurde getrocknet und hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 2,1—2,2 gr. gelbes Oel, das der fraktionnierten Destillation unterworfen wurde.

Dabei erhielt ich bei 211 · 216° Oelbadtemperatur und 9,0 mm ein bei 196—198° übergehendes, fast farbloses Oel (Ausbeute 1,4 gr.), das nach einigen Tagen ohne Kältemischung und ohne Animpfen zu einer gelblichen Masse erstarrte. Schmelzpunkt 27 bis 28°; es war dies der α-Benzylzimmtsäuremethylester (siehe Darstellung und Untersuchung dieses Esters auf Seite 57 und 58.)

Somit hatten sich gebildet aus 2,9 gr. Anhydrid

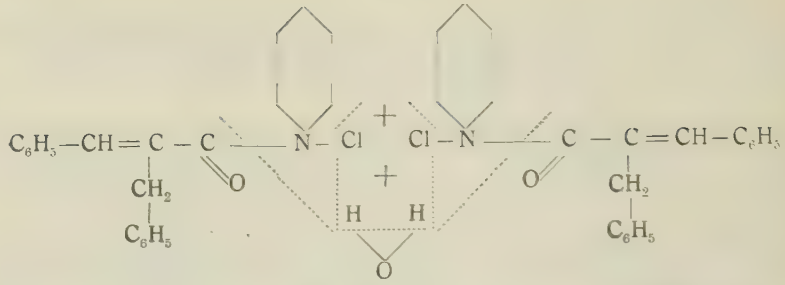
1,2 gr. Säure, entsprechen	1,15 gr.	Anhydrid
1,4 gr. Ester, „	1,30 gr.	„
0,15 gr. Anhydrid waren unverändert geblieb.	0,15 gr.	„
	2,60 gr.	„

Die Bildung von Säure war zu erklären durch den geringen Wassergehalt des Alkohols.

4. 3,0 gr. reines Anhydrid wurden mit 40 cm³ reinem Methylalkohol und 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 3½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Reaktionsgemisch neutralisiert, ausgeäthert, mit Soda die zurückgebildete Säure (= 0,1 gr.) entfernt und das resultierende gelbe Oel (Ausbeute = 2,75 gr.) der fraktionnierten Destillation unterworfen. Dabei erhielt man bei 10,5 mm und 197—198° als farbloses Destillat, Ausbeute 2,3 gr., den Methylester der α-Benzylzimmtsäure.

Vorliegende vier Versuche kann man als volle Bestätigung der Annahme, es handle sich um das Anhydrid, ansehen. Betreffs der Bildung dieses Körpers bei der Darstellung des Esters gilt wohl dasselbe wie bei der des Cinnamenylcrotonsäureanhydrids (Seite 28).

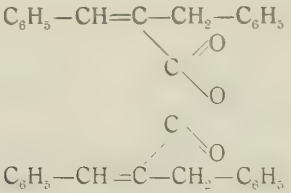
Es bildet sich als Zwischenprodukt eine Anlagerung des Säurechlorides an das Pyridin und durch Zersetzung dieses Körpers mit Wasser entsteht wohl das Anhydrid.



2 Pyridin + 2 Säurechlorid + 1 Wasser = 1 Anhydrid + 2 Pyridinchlorhydrat.

Eine Bestätigung dieser Erklärung ist die Bildung des Anhydrides aus dem Säurechlorid und Pyridin.

Darstellung des α-Benzylzimmtsäureanhydrids.



1. 14 gr. α-Benzylzimmtsäure wurden in das Chlorid verwandelt, dieses wie üblich isoliert, eine Pyridin-Benzollösung zugegeben, es trat eine ziemlich starke Erwärmung und Ausscheidung von Krystallmassen ein, man kochte noch ca. 4 Minuten am Rückflusskühler und schüttelte direkt mit Benzol aus; die benzolische Lösung wurde dann noch einmal mit Wasser, dreimal mit verdünnter Salzsäure, einmal mit Wasser, zweimal mit Sodalösung und schliesslich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der Sodalösung erhielt man 1,0 gr. α-Benzylzimmtsäure zurück und aus dem Benzolextrakt 11,9 gr. Anhydrid, die aus Ligroin umkrystallisiert ca. 8—9 gr. des gesuchten Körpers mit dem F. P. = 107—109° ergaben.

2. Der Versuch wurde wiederholt, dabei wurden aber nach der Einwirkung das Pyridin und das Benzol durch Einblasen

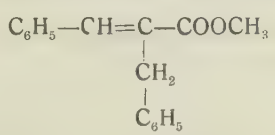
von Wasserdampf entfernt (im Kolben bleibt ein dickes gelbes Oel zurück). Beim Ausäthern indessen schied sich augenblicklich eine krystallinische Masse aus, die sich nur durch Anwendung von viel warmem Aether in Lösung bringen liess. Auch aus diesem Versuche erhielt man neben 0,7 gr. Säure 8,3 gr. rohes Anhydrid, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol 6,2 gr. reines Produkt, F. P. = 107—108,5°, ergab.

Schliesslich konnte man sich noch fragen, ob jene rechtsdrehende Verunreinigung, die schon in der synthetischen Säure sich vorfand und bei dieser auch während des Veresterns und wieder Verseifens hartnäckig verblieb, am Ende auch das Anhydrid verunreinige.

Verwendet wurde Anhydrid von der Darstellung des Menthylesters, das indessen dreimal aus Alkohol und einmal aus Ligroin umkrystallisiert worden war. Es zeigte bei einer approximativen Polarisation in ziemlich genau 10%iger Benzollösung eine Ablenkung

$$\alpha_D = +0{,}08^\circ.$$

Darstellung des α-Benzylzimmtsäuremethylesters.



Dieser Ester wurde dargestellt, um das bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid erhaltene Produkt (Seite 54 und 55) zu identifizieren.

1. 16 gr. Säure wurden wieder in das Chlorid übergeführt, dieses von überschüssigem Phosphortrichlorid befreit, in Benzol gelöst, dazu ca. 12 gr. trockener Methylalkohol gegeben und ¼ Stunde am Rückflusskühler gekocht; das Reaktionsprodukt ausgeäthert, die unveränderte Säure (1,0 gr.) durch Ausschütteln mit Soda entfernt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 14,1 gr. dickes, gelbes Oel von angenehmem Geruch,

das nach einigen Tagen fest wurde und bei 25—30° schmolz. Eine fraktionnierte Destillation ergab folgende Zahlen.

Druck	Oelbad	Kolben	Destillat
13,0 mm	205 - 216°	178 – 204°	Vorlauf 0,35 gr.
12,0 mm	216 – 219°	200—202°	Hauptfract. = 4,5 gr. gelblich
12,0 mm	219 223°	Temp. sinkt	Nachlauf = 0,15 gr.

Die Hauptfraktion wurde im Kältegemisch fest, gelbliche Krystallmasse und schmolz bei 26—27°.

Eine zweite Destillation dieser Hauptfraktion ergab nach Entfernung eines Vor- und Nachlaufes

3,7 gr. bei 9,5 mm 197,5—198° und 213—216° Badtemperatur konstant übergehendes, gelbliches, klares Oel, Schmelzpunkt nach dem Erstarren = 27—28°.

2. 7,0 gr. Säure wurden in ca. 50—60 gr. Alkohol gelöst und dazu unter Kühlung trockener Chlorwasserstoff geleitet, einige Stunden lang, und dann über Nacht stehen gelassen, dann goss man auf Eis, schüttelte gut mit Aether und Sodalösung durch und erhielt nach dem Verdampfen des Aethers 6,2 gr. gelbes Oel. Daraus liess sich jedoch durch Behandeln mit Ligroin noch ziemlich viel unveränderte Säure hinausarbeiten. Durch Eindunsten des Filtrates bekam man ein gelbes Oel, das nach mehrwöchentlichem Stehen fest wurde. F. P. = ca 26 bis 28°. Ausbeute = 3,0 gr.

Bei der fraktionnierten Destillation ging es schön konstant bei 10,5 mm und 198—199° über F. P. = 27—28°.

Der nach der ersten Methode erhaltene, durch zweimaliges Destillieren gereinigte Ester ergab folgende Zahlen bei der

Verbrennung:

0,1829 gr. Substanz gaben 0,5429 gr. CO_2 und 0,1081 gr. H_2O.

Molekulargewicht = $C_{17}H_{16}O_2$ = 252.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,93%	C = 80,97%
H = 6,37%	H = 6,61%

Der so nach vier verschiedenen Arten erhaltene Methylester bildet eine fast farblose Krystallmasse von angenehmem Geruch.

F. P. = 27–28°. S. P. bei 9,5 mm = 197,5 – 198°

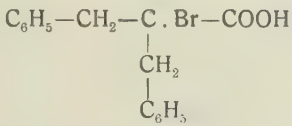
„ 10,5 mm = 198 - 199°

α-Benzylzimmtsäureaethylester.

Als dieser Ester kann wohl der Körper angesehen werden, den man erhielt durch Kochen des Anhydrids mit Aethylalkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure. (Seite 52). Bekanntlich resultierte dabei neben zurückgebildeter Säure ein gelbes Oel, das zum Erstarren gebracht werden konnte und dann bei 36,0 bis 37,5° schmolz. Eine Destillation desselben ergab bei 10 mm eine bei 200—201° ziemlich konstant übergehende Fraktion.

Eine Analyse wurde nicht gemacht.

α-Brom-α-Benzylhydrozimmtsäure.



Durch bloses Schütteln von 5 gr. α-Benzylzimmtsäure in Eisessiglösung mit ca. 50 cm^3 einer gesättigten Bromwasserstoffeisessiglösung erreicht man keine Einwirkung, sondern beim Zersetzen mit Wasser wieder die unveränderte Säure zurück.

Durch Erhitzen derselben Mengen im Einschlussrohr im Wasserbadofen während 8 Stunden erhielt man erst ein Gemisch von Anlagerungsprodukt und unveränderter Säure.

Erst durch ca. 16stündiges Erhitzen unter den gleichen Bedingungen erhielt man eine Säure, die gut getrocknet bei ca. 165—170° schmolz, wobei sich eine braune Flüssigkeit bildete. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform sowohl als aus Schwefelkohlenstoff erhielt man schöne, weisse Krystalle, die bei 169 bis 170° schmolzen und wohl als das Hydrobromid der α-Benzylzimmtsäure (α-Brom-α-Benzylhydrozimmtsäure) angesehen werden konnten.

Eine Analyse wurde indessen auch hier nicht gemacht.

Trennung der β-Methylhydrozimmtsäure in optisch-aktive Komponenten.

Wie ich in der Einleitung erwähnte, ist schon von Busolt [1]) gefunden worden, dass durch das Verestern der β-Methylhydrozimmtsäure mit Menthol eine teilweise Ueberführung der racemischen Modification dieser Säure in optisch-aktive Komponenten stattfindet. Busolt hat den erhaltenen Ester verseift und für die Säure eine Linksdrehung von ca —8,0° gefunden. Infolge Mangel an Material konnte jedoch diese Arbeit nicht weiter geführt werden.

Ich habe deshalb diese Untersuchung mit grösseren Mengen nochmals aufgenommen.

a. Darstellung der β-Methylzimmtsäure.

Nach den Angaben von Busolt (die schon erwähnte Inaug.-Dissertation) erhielt ich den Oxyester in sehr guter Ausbeute. Es gelang mir aber nicht, durch die Vakuumdestillation Wasser abzuspalten, wie dies Schröter [2]) und Busolt [3]) beschreiben. Bei sieben ausgeführten Versuchen fand ich folgende Zahlen

Druck	Temp. im Oelbad	Temp. im Kolben
13,5 mm	148—157°	137—140°
17,0 „	164—166°	146°
12,0 „	146—151°	137°
10,5 „	145—150°	136—137°
9,0—9,5 „	153—154°	136—137°
11,0 „	153	136°
11,0 „	145—147°	136—137°

Ich erhielt so den Oxyester als konstant siedendes, farbloses Oel. Wurde er verseift, so lieferte er eine Säure, vom F. P. ca. 50°, die aus Wasser umkrystallisiert bei 45—50° schmolz, auf Ton gestrichen, schmolz sie schon bei Zimmertemperatur und nur ganz schwachem Vakuum im Exikator. Es ist dies eine auffallende Tatsache, da doch sonst im Allgemeinen der Schmelz-

[1]) Busolt Inaug. Diss. Basel 1900. pag. 109.
[2]) Schröter. Ber. d. d. chem. Gesell. **37**. 1090. 1904 u. **40**. 1589. 1907.
[3]) Busolt. Inaug. Diss.

punkt vom Druck fast unabhängig ist. Eine Probe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, lieferte schöne weisse Nädelchen. F. P. ca. 50°. Es lag hier also jedenfalls ein Gemisch von Oxysäure und ungesättigter Säure vor.

Durch Kochen dieses Gemisches mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich daraus die β-Methylzimmtsäure, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert F. P. = 96° Indessen waren die Ausbeuten jedesmal recht schlecht.

Dann versuchte ich die Wasserabspaltung zu bewirken durch Destillation des Oxyesters unter gewöhnlichem Druck[1]). Dabei war aber der Erfolg verschieden, oft erhielt man unter starkem Knattern eine, aber auch nur teilweise, Wasserabspaltung, gewöhnlich jedoch ging der Oxyester ziemlich unzersetzt über. Wurde diese Prozedur mehrmals wiederholt, so trat starke Spaltung zu Essigäther und Acetophenon ein.

	Kolben	Luftbad	Destillation
1)	98—100°	200°	sehr lebhafte Wasserabspaltung, es gehen aber auch Oeltropfen über
	240—250°	270°	Hauptfraction. 24 gr. aus 50 gr. reinem Oxyester
2)	247—250°	280°	vollkommen ohne Wasserabspaltung
3)	120—130°	200°	schwache Wasserabspaltung
	240—251°	260°	Hauptfraction. 75 gr. aus 81 gr. reinem Oxyester
4)	230—235°	250°	vollkommen ohne Wasserabspaltung
5)	240—250°	260°	fast ohne Wasserabspaltung.

Auch durch Kochen des Gemisches von Oxysäure und ungesättigter Säure mit 10%iger Schwefelsäure erhielt man keine Wasserabspaltung; es schien eine tiefergreifende Zersetzung vor sich gegangen zu sein, wie schon der starke Kohlenwasserstoffgeruch bewies.

Hingegen führte folgendes, von mir ausgearbeitetes Verfahren (auf den Ratschlag von Herrn Prof. Rupe) in befriedigender Ausbeute zur β-Methylzimmtsäure.

1 Volumteil Oxyester und 3 Volumteile Ameisensäure (von

[1]) Tiffenau. Compt. rend. **138**. 985—87 $^{18}/_{4}$. C. 1904. I. 1439.

85%) mischten sich klar und wurden ca. 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht (diese Zeitdauer bezieht sich auf Mengen von 10—40 cm^3 Oxyester), dabei trat allerdings schon eine sehr geringe Verseifung ein. Liess man nun erkalten, so hatten sich zwei Schichten gebildet; oben eine dunkle ölige; man verdünnte nun das Reaktionsgemisch mit Wasser, trennte davon die ölige Schicht im Scheidetrichter und schüttelte sie nochmals mit wenig Wasser durch. Der gesamte wässerige Teil wurde annähernd neutralisiert, dabei schied sich nochmals ein wenig Oel ab, dieses wurde ebenfalls getrennt und gewaschen; der nun so erhaltene β-Methylzimmtsäureester wurde nun verseift. Dabei erwies sich Natronlauge von 7—8% zu schwach, mit zu starker Natronlauge hingegen trat Spaltung in Acetophenon und Essigsäure ein, deshalb verwandte man eine Lauge von 9—10% Na O H. und zwar nahm man davon das dreifache Volumen und kochte damit den ungesättigten Ester ca. 1—2 Stunden. Ab und zu sah man nach, wenn fast keine Oelschicht mehr vorhanden war, kochte man nicht weiter, da bei längerem Kochen eine teilweise Spaltung dennoch eintritt und dann wieder eine Oelschicht entsteht (Acetophenon!). Nun fällte man die Säure aus, löste sie wieder in Soda, entfernte die Nebenprodukte durch zweimaliges Ausäthern, dampfte die sodaalkalische Lösung auf dem Wasserbade ein, kochte mit Tierkohle, filtrierte, fällte die Säure unter guter Kühlung aus, nutschte ab und krystallisierte sie aus Schwefelkohlenstoff um. (Dabei erleidet man ziemliche Verluste, doch werden dadurch die Schmieren entfernt[1]) Dabei erhielt man sie als schön weisses Pulver. (Beim Umkrystallisieren aus Wasser schien auch wieder eine teilweise Zersetzung einzutreten.) Nun wurde auf Ton abgestrichen, in verdünnter Sodalösung gelöst, nochmals die Schmieren mit Schwefelkohlenstoff entfernt, mit Tierkohle gekocht, nochmals gefällt und wieder in verdünnter Sodalösung gelöst. Diese wurde nochmals ausgeäthert, auf dem Wasserbade eingedampft und gefällt. Nun hatte die Säure den richtigen Schmelzpunkt und war genügend rein Reduktion.

---

[1]) Schröter. Ber. **37**. 1090. 1904. Ber. **40**. 1589. 1907.

b. Reduktion der β-Methylzimmtsäure.[1])

Die Hauptbedingung für das Gelingen der Reduktion ist, dass die Säure vollkommen rein ist (d. h. keine Tierkohle und keine Schmiere mehr enthält). Die Säure wurde in Sodalösung reduziert bei 60° mit 3%igem Natriumamalgam; man brauchte ungefähr die fünffache Menge des Amalgams und zur Reduktion von 10 gr. Säure ca. 1—2 Tage. Die Lauge wurde von Zeit zu Zeit mit etwas Säure abgestumpft, dann aber war die Reduktion vollkommen, schon der erste Tropfen Permanganatlösung wurde nicht mehr entfärbt. Ausbeute fast quantitativ; die Säure wurde ausgeäthert und fraktionniert destilliert.

1. Bei 12,5—13,5 mm, 168—175° Oelbadtemperatur bei 156,5—158° konstant und farblos.

Aus 31 gr. roher Hydrosäure erhielt man so 29,7 gr. Hauptfraktion (u. 0,6 gr. Vor- und Nachlauf). Die Säure erstarrte im Kältegemisch zu einer schön weissen Krystallmasse und blieb auch nachher fest.

c. Darstellung des β-Methylhydrozimmtsäurechlorids.

Sie geschah nach der üblichen Weise. Aus 10 gr. Säure erhielt man nach der fraktionnierten Destillation 8,95 gr. reines Säurechlorid.

Druck	Oelbadtemp.	Kolbentemp.	Destillat.
11,5 mm	120°	110°	Vorlauf
„ „	128°	111°	farblos 1,2 gr.
„ „	129°	112°	Hauptfraction
„ „	138°	112,5°	Kostant, farblos
„ „	139°	113°	8,95 gr.

Der Versuch wurde mit 18 gr. β-Methylhydrozimmtsäure wiederholt.

1. Destillation

Druck	Oelbad	Kolben	Destillat.
12,5 mm	126°	110°	Vorlauf farblos
„ „	127°	115°	0,7 gr.
13,5 „	127°—136°	117,0—117,5°	Hauptfraction Konstant, farblos. 17,75 gr.

[1]) Schröter. Ber. 40. 1589. 1907.

2. Destillation

Druck	Oelbad	Kolben	Destillat.
12,5 mm	124°	114°	Vorlauf farblos
„ „	124°	117°	0,4–0,5 gr.
13,5 „	131—137°	117—118°	Hauptfraction Konstant, farblos 16,8 gr.

Das Chlorid ist flüssig.

d. Darstellung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters.

Die Darstellung geschah in zwei Portionen nach der üblichen Weise. Man erhielt im ganzen 40,0 gr. Ester als ein fast farbloses Oel.

e. Trennung des Menthylesters.

(Siehe beigelegte Tabelle.)

Die eingerahmten Zahlen beziehen sich auf die gleichen Zahlen der Tabelle.

[1.] Der Ester der ersten Darstellung wurde in einer Krystallschale angeimpft (mit Substanz von Busolt), evakuiert und im Exikator über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am andern Morgen war der Ester fest geworden, er war noch etwas feucht und gelblich. Man trennte durch Absaugen durch einen Platinconus im Heisswassertrichter, der mit Eiswasser gekühlt wurde. Dabei erhielt man ein gelbes Oel und schöne weisse Krystalle.

[2.] Das gelbe Oel wurde zuerst in eine Kältemischung gestellt, dann angeimpft und wieder evacuiert, dabei wurde nochmals ein kleiner Teil fest. Man trennte davon wieder durch Absaugen wie oben und erhielt wenige, schön weisse Krystalle und gelbes Oel.

[3.] Dieses gelbe Oel wurde nun polarisiert.

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,9566
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8889
α_D bei 20° und im 1 dcm Rohr = −3,47°

Daraus berechnet die spezifische Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$

des d-β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters in Benzol

$[\alpha]_{D_{20}} = -39{,}21°$.

In diesem Ester musste also eine rechtsdrehende Säure sein; er wurde verseift und zwar nach folgendem Rezepte, nachdem auch die andern Verseifungen vorgenommen wurden.

5,35 gr. Ester + ½ Reagensglas Alkohol + ½ Reagensglas methylalkoholisches Kali (1 : 2) wurden am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht; dann alles in einen Scheidetrichter gespült und mit verdünnter Salzsäure angesäuert und hierauf schwach sodaalkalisch gemacht. Dann wurde ausgeäthert und zwar das erste Mal mit 40 cm^3, das zweite Mal mit 40 cm^3, das dritte Mal mit 35 cm^3, das vierte Mal mit 35 cm^3 Aether, man prüfte ob die Lösung noch alkalisch sei und dampfte sie dann auf dem Wasserbade ziemlich ein, goss zweimal etwas Wasser nach und dampfte sie wieder ein, hierauf filtrierte man in einen Scheidetrichter, liess erkalten, ätherte nochmals mit 40 cm^3 Aether aus, dampfte wieder auf dem Wasserbade etwas ein, goss in einen Scheidetrichter, liess erkalten, gab etwas Eisstücke hinzu und fällte die Säure mit verdünnter Salzsäure aus, sättigte mit Kochsalz und zog die Säure durch viermaliges Ausschütteln mit Aether (zweimal mit je 40 cm^3 und zweimal mit je 35 cm^3) aus, der Scheidetrichter wurde einmal mit Aether nachgespült und die gesammelten Aetherextrakte nochmals mit Wasser durchgeschüttelt (um die Salzsäure sicher zu entfernen), der Aetherextrakt über geglühtem Glaubersalz getrocknet, der Aether verdampft und die d-β-Methylhydrozimmtsäure destilliert.

1. Destillation bei 11,0 mm und 155,5—156,0° (Badtemperatur = 162—175°) konstant und farblos.

Eine approximative Polarisation in ca. 9%iger alkoholischer Lösung ergab $\alpha_D = +1{,}40°$.

2. Destillation bei 11,0 mm und 154,5—155,5° (Badtemperatur = 167—176°) konstant und farblos. Ausbeute 1,8 gr.

Damit wurde eine genaue Polarisation ausgeführt.

d-β-Methylhydrozimmtsäure.

Prozentgehalt der Benzollösung	= p	= 9,9740
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0°	= d	= 0,8963
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr		= +2,93°

Hieraus berechnet die spezifische Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ der d-β-Methylhydrozimmtsäure in Benzol

$$[\alpha]_D = +32{,}78^\circ.$$

Die Säure wurde auch im starken Kältegemisch nicht fest.

[4.] Die Krystalle wurden auf Ton abgestrichen, dabei schmolzen sie jedoch zum kleinen Teil [22.], der Rest wurde aufbewahrt.

[5.] Die Krystalle von der ersten Ausfrierung wurden aus Alkohol und etwas Wasser umkrystallisiert (unter Animpfung). Man erhielt daraus prachtvolle, glasklare Prismen. Sie wurden abgesaugt und [7.] auf einen Tonteller gestrichen und evacuiert. Ausbeute nicht ganz 4,0 gr. F. P. = 45—46°.

[6.] Aus der Mutterlauge von der Krystallisation kam der Rest ölig heraus, erst nach mehrwöchentlichem Stehen, nachdem der Alkohol verdunstet, schieden sich noch ein paar grosse Krystalle aus; das Uebrige blieb ölig.

[9.] Der Ester der zweiten Darstellung wurde ebenfalls fest erhalten beim Animpfen und Evacuieren, da er aber zu fest war, konnte man ihn nicht durch den Platinconus absaugen; deshalb schmolz man nochmals auf und brachte ihn nochmals zum Erstarren. Jedoch wurde er wieder so hart. Es blieb nun nichts anderes übrig, als auf einen Tonteller zu streichen. Darauf liess man den Ester für einige Stunden und kratzte ihn dann ab. Die Krystallmasse, die man so erhielt,

[10.] wog 16,4 gr. und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (nach guter Kühlung wurde wieder angeimpft). Dabei erhielt man hübsche Krystalle, die auf Ton abgestrichen wurden.

[13.] Die Ausbeute betrug 5,0 gr. Sie wurden vereinigt mit den Krystallen von [7.] von der ersten Darstellung des Esters und nochmals gemeinsam umkrystallisiert. Man bekam die Krystalle [16.] in einer Ausbeute von 6,0 gr. Es waren sehr schöne lange, dicke Säulen, die zur krystallographischen Untersuchung gelangten. Wir hielten es nämlich für wichtig, feststellen zu lassen, ob etwa diese Krystalle nicht enanteomorphe Flächen aufweisen würden.

Wie uns jedoch Herr Prof. Dr. C. Schmidt[1]) mitteilte, ergab die Untersuchung, dass diese Säulen keine Endflächen zeigten; die Abgrenzungsflächen waren rundlich. Schmelzpunkt 47—48°. Aus der Mutterlauge [14.] gelang es, nochmals 0,6 gr. Krystalle [18.] heraus zu arbeiten. Die beiden Portionen [16.] und [18.] wurden vereinigt, leicht auf Ton gestrichen, im Exikator getrocknet und polarisiert.

Polarisation des l-β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters.
F. P. = 47—48°

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,8581
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8886
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohre = —6,68°

Hieraus berechnet die spezifische Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

des l-β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters in Benzol

$$[\alpha]_{D_{20}} = \mathbf{-76{,}26^0}$$

Aus Benzol krystallisierte dieser Ester ebenfalls in Säulen. Der Rest wurde auf die angegebene Weise verseift und die freie Säure destilliert.

1. Destillation bei 11,0 mm und 155,0—155,5° (Badtemperatur = 164—173°) konstant und farblos. Ausbeute 2,45 gr.

Eine approximative Polarisation in ca. 9%iger alkoholischer Lösung ergab α_D = —2,32°.

2. Destillation bei 12,0 mm und 157,25—157,75° (Badtemperatur = 163—168°) konstant und farblos. Ausbeute = 1,95 gr.

Damit wurde eine genaue Polarisation gemacht.

l-β-Methylhydrozimmtsäure.

Prozentgehalt der Alkohollösung = p = 9,8243
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8231
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = — 2,15°

Hieraus berechnet die spezifische Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

der l-β-Methylhydrozimmtsäure in Alkohol

$$[\alpha]_{D_{20}} = \mathbf{-26{,}59^0}$$

[1]) Herrn Prof. Dr. C. Schmidt, Vorsteher des mineralog. Instituts der hiesigen Universität sei auch hier für seine Liebenswürdigkeit bestens gedankt.

Die Säure wurde (nach dem Verdampfen des Alkohols) noch zwei weitere Male fraktionniert destilliert.

3. Destillation bei 11,0 mm und 155,0—155,5° (Badtemperatur = 161—167°) konstant und farblos.

4. Destillation bei 11,0 mm und 155,0—155,5° Badtemperatur = 172—180°) konstant und farblos.

Damit wurde wieder eine genaue Polarisation (in Benzol) gemacht.

Prozentgehalt der Benzollösung $= p = 9{,}8118$
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° $= d = 0{,}8959$
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohre $= -5{,}03$

Hieraus berechnet die spezifische Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

der l-β-Methylhydrozimmtsäure in Benzol

$$[\alpha]_{D_{20}} = -\mathbf{57{,}23}^0$$

Auch hier gelang es nicht, diese Säure zum Erstarren zu bringen.

Aus der Mutterlauge [11.] bekam man keine Krystalle mehr, nur ein Oel; dieses wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Aetherextrakt getrocknet und der Aether verdampft. Das restierende Oel wurde im Kältegemisch fest, aber ebenfalls wieder zu fest, als dass man es hätte durch den Platinconus reinigen können. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol kam es ebenfalls nur wieder ölig heraus. Deshalb wurde nochmals ausgeäthert, der Aether verdampft, einige Zeit lang bei 100° evakuiert und damit eine approximative Polarisation ausgeführt.

Diese ergab in ca. 9%iger alkoholischer Lösung

$$\alpha_D = -3{,}82^0.$$

Man vereinigte diesen öligen Ester [11.] mit der Mutterlauge [17.], ätherte nochmals aus, verdampfte den Aether und vereinigte die so erhaltene Gesamtmenge [24.] mit dem Oele aus dem Tonteller. Letzteres hatte man erhalten durch einstündiges Kochen der Tonscherben [8.], [12.] und [21.] mit Aether am Rückflusskühler. Der Aether wurde verdampft und es hinterblieb der ölige Ester [23.], der in der Kältemischung nach dem Animpfen fest wurde.

Eine approximative Polarisation in ca 9%iger Benzollösung ergab $\alpha_D = -3{,}46^0$.

Dieser wurde nun, wie bereits bemerkt, vereinigt mit dem öligen Ester [24.] und die Gesamtmenge als öliger Ester [25.] bezeichnet.

Aus dessen petrolätherischer Lösung krystallisierten nach ca. einer Woche Krystalle heraus. Diese ganze Masse wurde indessen vereinigt mit Oel und Krystallen von der Mutterlauge [6.] zu dem Gemisch mit der Bezeichnung „öliger und fester Ester" [26.] und diese Gesamtmenge durch den Platinconus bei Eiswasserkühlung gut abgesogen. Man erhielt so öliger Teil [27.] (= Filtrat) und fester Teil [28.] (= Krystalle).

Diese wurden auf Filtrierpapier getrocknet und im Exikator evakuiert, der ölige Teil [27.] hingegen, der 11,5 gr. wog, gelangte zur Verseifung, die auf die schon früher angegebene Weise ausgeführt wurde, und die so erhaltene Säure wurde destilliert.

1. Destillation bei 12,5 mm und 159,0° (Badtemperatur = 180°) konstant und farblos. Ausbeute 4,5 gr. Der Vorlauf betrug 0,6 gr. und im Kolben blieb ziemlich viel Harz zurück.

Eine damit ausgeführte Polarisation ergab

d-β-Methylhydrozimmtsäure.

Prozentgehalt der Alkohollösung = p = 9,9566
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8323
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = +0,81°

Hieraus berechnet die spez. Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot 1}$

der d-β-Methylhydrozimmtsäure in Alkohol

$[\alpha]_{D_{20}} = +\mathbf{9{,}77}^0$.

Der Alkohol wurde verdampft und die Säure nochmals destilliert.

2. Destillation bei 12,0 mm und 156—157° (Badtemperatur = 167—175°) konstant und farblos. Ausbeute 3,85 gr. Vorlauf 0,55 gr.

Eine damit ausgeführte Polarisation ergab:

Prozentgehalt der Benzollösung = p = 9,8704
Spezifisches Gewicht dieser Lösung bei 20,0° = d = 0,8961
α_D bei 20° und im 1 dcm-Rohr = +1,68°

Hieraus berechnet die spez. Drehung $[\alpha]_{D_{20}} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$

der d-β-Methylhydrozimmtsäure in Benzol

$$[\alpha]_{D_{20}} = +18{,}99^0.$$

Auch hier gelang es wieder nicht, die Säure zum Erstarren zu bringen.

Ich füge eine Tabelle bei der Drehungen und physikalischer Konstanten der in dieser Arbeit zur Untersuchung gelangten Ester und Säuren.

Nr.	Substanz	Nr. in Tab.	Lösungsmittel	p	$d_{20,0}$	αD_{20}	$[\alpha] D_{20}$	Siedepunkte	F. P
1.	fester Ester	[19]	Benzol	9,8581	0,8886	−6,68°	−76,26°	—	47–48°
2.	öliger Ester	[3]	Benzol	9,9566	0,8889	−3,47°	−39,21°	—	—
3.	l-Säure	[20]	Alkohol	9,8243	0,8231	−2,15°	−26,59°	157,25–157,75° 12.0 mm	—
4.	l-Säure	[20]	Benzol	9,8118	0,8959	−5,03°	−57,23°	155,0 −155,5° 11,0 mm	—
5.	d-Säure	[3]	Benzol	9,9740	0,8963	+2,93°	+32,78°	154,0 - 155,5° 11,0 mm	—
6.	d-Säure	[27]	Alkohol	9,9566	0,8323	+0,81°	+ 9,77°	159,0° 12,5 mm	—
7.	d-Säure	[27]	Benzol	9,8704	0,8961	+1,68°	+18,99°	156,0 −157,0° 12,0 mm	—

Wie aus obiger Tabelle und der ausgeführten Trennung hervorgeht, ist tatsächlich eine Trennung in aktive Komponenten gelungen.

Sehen wir uns zuerst die beiden Ester an, so müssen wir uns die hohe Drehung des festen (−76,26°) hervorgerufen denken durch eine Addition der Drehungen des Menthols und der aktiv gewordenen Säure (Superposition von Guye und Gauthier[1]).

Die geringe Drehung des öligen Esters ist ebenfalls leicht zu verstehen: das linksdrehende Menthol ist mit rechtsdrehender Säure verestert, die Rechtsdrehung dieser drückt die Lingsdrehung von jenem herab, und es wäre die nun so erhaltene Drehung wohl noch kleiner, wenn die rechtsdrehende Säure ganz rein wäre.

Dass der l-β-Methylhydrozimmtsäureester rein ist, können wir aus dem konstanten Schmelzpunkt und den ausgezeichneten Krystallen entnehmen; dass der niedriger drehende Ester ein Gemisch aus Ester der rechtsdrehenden Säure und racemischer Säure ist, beweist wohl auch, dass er nicht zum Erstarren zu bringen ist (tiefer Mischschmelzpunkt!)

[1]) Landolt. Das optische Drehungsvermögen org. Substanzen. 1896.

Die aus der Verseifung des obigen Esters erhaltene Säure konnte also schon ohne weiteres nicht als reine rechtsdrehende β-Methylhydrozimmtsäure aufgefasst werden und der Umstand, dass sie nicht fest zu erhalten war, während doch der Schmelzpunkt der racemischen Form 39—40° beträgt, spricht auch dafür. Dagegen können wir es für ziemlich sicher ansehen, dass die l-Säure und ihr Ester in reiner Form erhalten worden sind, dafür spricht das ausgeprägte Krystallisierungsvermögen des Esters und die hohe Drehung der Säure, die bedeutend höher ist als die der α-Methylhydrozimmtsäure die von Kipping und Hunter[1]) zu + 20,0° (für d-Säure) gefunden wurde. Die ebengenannten Herren haben die Säure über das Chininsalz getrennt, aus den Mutterlaugen dieses Salzes erhielten sie eine unreine l-Säure $\alpha_D = -10—12°$.

Allerdings, das muss noch bemerkt werden, ist es mir auch nicht gelungen, die stark links drehende Säure zum Erstarren zu bringen.

[1]) Kipping u. Hunter. Chemisches Centralblatt 1903. II. 663.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Theoretischer Teil	9
Praktischer Teil	19
Diphenylessigsäure u. Ester . .	19—22
Cinnamenylcrotonsäure u. Ester . .	22—28
Cinnamenylcrotonsäureanhydrid . .	28—29
Dibenzylessigsäure u. Ester . . .	29—34
Zimmtsäure u. Storaxzimmtsäure u. Ester	35—38
α-Benzylzimmtsäure u. Ester . . .	38—50
α-Benzylzimmtsäureanhydrid . . .	50—57
α-Benzylzimmtsäuremethylester . . .	57—58
α-Benzylzimmtsäureäthylester . . .	59
α-Brom-α-Benzylhydrozimmtsäure . .	59
Trennung der β-Methylhydrozimmtsäure in optisch-aktive Componenten . .	60—71

Vita.

Ich, Ernst Paul Häussler von Stuttgart, wurde am 9. November 1884 in Rüti, Kanton Zürich, als Sohn des Friedrich Albert Häussler, Fabrikdirektor daselbst, und der Maria geb. Schweizer geboren.

Ich besuchte zuerst 6 Jahre lang die Volksschule in Rüti, hierauf 1½ Jahre die Sekundarschule daselbst; worauf ich an der kgl. Realschule Freudenstadt in Württemberg (Schwarzwald) nach 2jährigem Besuche die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienste erwarb. Vom Herbst 1900 bis Sommer 1903 war ich Schüler der kgl. Oberrealschule in Reutlingen (Württemberg), an der ich im Juli 1903 die Reifeprüfung mit der Note „gut" bestand.

Ich wandte mich nun dem Studium der Chemie und der Naturwissenschaften zu und studierte die beiden ersten Semester am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich (Oktober 1903 bis August 1904) Dann verliess ich diese Schule und bezog die Universität in Zürich (Oktober 1904 bis Frühling 1906) Von Mai 1906 bis April 1907 studierte ich an der königlich-bayrischen Ludwig-Maximilians-Universität zu München, worauf ich mich an der Universität Basel immatrikulierte (Mai 1907) und im Mai 1908 daselbst im zweiten chemischen Laboratorium mit dieser Dissertation begann, die ich im Sommer 1910 beendigte und die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe entstanden ist.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren:

In Zürich. I. Vorlesungen. Bamberger, Werner und Hill (anorg. und org. Chemie und Stereochemie), Treadwell (analyt. Chemie), Rudio (höhere Mathematik), A. Weber (Maschinenkunde), Weiss (Physik), A. Lang und Keller (Zoologie), Grubenmann (Mineralogie), Schröter (Botanik), Rollier (Petrefactenkunde), Stiefel † (Deutsche Literaturgeschichte) und Vetter (Engl. Literaturgeschichte). — II. Practica. Treadwell (analyt. Chemie), Werner (analyt. Chemie), A. Weber (Maschinenzeichnen).

In München. I. Vorlesungen. K. A. Hofmann (anorg. Chemie), Sand (Elektrochemie), Dieckmann (org. Chemie). — II. Practica. K. A. Hofmann (analyt. Chemie, org. Chemie und Gasanalyse), O. Piloty (Elektrochemie), K. Goebel (botan. Mikroskopierübungen.

In Basel. I. Vorlesungen. R. Nietzki und Rupe (org. Chemie), F. Fichter (anorg. Chemie), v. Bunge (physiolog. Chemie), Kreis (Chemie d. Nahrungs- und Genussmittel), Fischer (Botanik), Zschokke (Zoologie), Griessbach (Histologie) — II. Practica. H. Rupe (org. Chemie), Fischer und Senn (botan. Mikroskopierübungen), Hagenbach und Veillon (Physik), Kreis (Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln).

Allen diesen Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.